F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE

1973

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE

1973

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. em. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar de redacție)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XIX (XXIII), Fasc. 1–2 1973

SECȚIA II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

VIOLETA ROTARU, Studiu asupra structurii flavianatului de bariu (rom., rez. franc) 9

CORNELIA BOTEZ, N. IORGA, ELEONORA DIACONESCU, RODICA SMOCOT, V. ERHAN și P. LOZBĂ, Caracterele chimico-mineralogice și capacitatea de expandare a argilelor de la Vlădiceni–Iași (rom., rez. germ.) 17

IANCU HÎNCU și TIBERIU GOLGOȚIU, Contribuție la studiul reacțiilor în fază solidă a sistemelor $PbS-NH_4NO_3$ și $PbS-NH_4NO_3-NaCl$ (III) (franc., rez. rom.) 25

C. CALISTRU, I. BALASANIAN și I. GRIGORIU, Stoichiometria procesului de prăjire oxidantă a piritelor (rom., rez. engl). 35

ST. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și AURICA VLAD, Unele aspecte ale fenomenului de coroziune în sistemele de răcire cu apă (rom., rez. germ) 45

LIVIA IFRIM și C. CALISTRU, Macrocinetica descompunerii termice a $NaHCO_3$ (III) (engl., rez. rom.) 51

ST. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și P. IONESCU, Cu privire la acțiunea corozivă a acidului sulfuric diluat rezidual provenit de la fabricarea detergenților (rom., rez. germ.). 59

IANCU HÎNCU, IOLANDA ENESCU, MATEI MACOVEANU și VIRGINIA MAZILU, Poluarea cu plumb a atmosferei în zona orașului Iași (rom., rez. franc.) 65

LILIANA PETROVA (R. P. Bulgaria) și EUGENIA COMANIȚĂ, Sinteza unor săruri cuaternare de alchilpiridiniu (germ., rez. rom) 73

Pag.

I. COCÂRLĂ, I. MAZILU, M. NICU și GH. BOTEZ, Cromanone provenite din acizi β-crezoxipropionici sulfonamidați (rom., rez. germ.) . . . 83

CRISTOFOR SIMIONESCU, SVETLANA DUMITRESCU și M. DĂRÂNGĂ, Studiul polimerizării derivaților acetilenici (XX) (germ., rez. rom.) 91

MIȘILIM GRINDEA și ELENA ILIESCU, Cercetări privind influența cerurilor bumbacului asupra unor indici fizico-chimici și fizico-mecanici ai fibrei (rom., rez. engl.) 97

GH. C. CONSTANTINESCU, Studii spectrofotometrice ale reacțiilor de culoare dintre coloranți bazici și metale (III) (rom., rez. franc.) 109

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XIX (XXIII), Fasc. 1–2 1973

SECTION II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pp.

VIOLETA ROTARU, Étude de la structure du flavianate de barium (Romanian, French summary) 9

CORNELIA BOTEZ, N. IORGA, ELEONORA DIACONESCU, RODICA SMOCOT, V. ERHAN und P. LOZBĂ, Die chemisch-mineralogischen Charaktere und die Expandierungsfähigkeit des Tones von Vlădiceni–Jassy (Romanian, German summary) 17

IANCU HÎNCU et TIBERIU GOLGOȚIU, Contributions à l'étude des réactions en phase solide des systèmes PbS – NH_4NO_3 et PbS – NH_4NO_3–NaCl (III) (French, Romanian summary) 25

C. CALISTRU, I. BALASANIAN and I. GRIGORIU, The Stoichiometry of Process of Oxidant Roasting of Pyrites (Romanian, English summary) 35

ST. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU und AURICA VLAD, Über den Korrosionsprozeß des metallischen Kühlwassersysteme (Romanian, German summary) 45

LIVIA IFRIM and C. CALISTRU, Macrokinetics of $NaHCO_3$ Thermical Decomposition (III) (English, Romanian summary) 51

ST. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU und P. IONESCU, Die angreifende Wirkung einer verdünnte Schwefelsäure die von Waschmittelindustrie kommt (Romanian, German Summary) 59

IANCU HÎNCU, IOLANDA ENESCU, MATEI MACOVEANU et VIRGINIA MAZILU, La pollution par le plomb dans la zone de la ville de Jassy (Romanian, French summary) 65

LILIANA PETROVA (Bulgarien) und EUGENIA COMANIȚĂ, Die Synthese einiger quartären Alkylpyridinium Salze (German, Romanian summary) 79

Pag.

I. COCÂRLĂ, I. MAZILU, M. NICU und GH. BOTEZ, Aus den Sulfonamiden der β-Phenoxy-propionsäure stammende Chromanone (II)(Romanian, German summary) 83

CRISTOFOR SIMIONESCU, SVETLANA DUMITRESCU und M. DĂRĂNGĂ, Studium der Polymerisation von Azetylenderivaten (XX) (German, Romanian summary) 91

MIȘILIM GRINDEA and ELENA ILIESCU, Researches concerning the Influence of Cotton Wax on some Physico-Mechanical and Physico-Chemical Indices of Fibres (Romanian, English summary) 97

GH. C. CONSTANTINESCU, Études spectrophotométriques des réactions de couleur entre colorants basiques et métaux (Romanian, French summary) 109

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XIX (XXIII), Вып. 1–2 1973

СЕКЦЯ II

ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВИОЛЕТА РОТАРУ, Исследование структура флавията баря (рум., рез. франц.) 9

КОРНЕЛЯ БОТЕЗ, Н. ЙОРГА, ЕЛЕОНОРА ДЯКОНЕСКУ, РОДИКА СМОКОТ, В. ЕРХАН и П. ЛОЗБЭ, Химико-минералогические характеристики и вспучивания способность глин Блэдичень—Яссы (рум., рез. нем.) 17

ЯНКУ ХЫНКУ и ТИБЕРЮ ГОЛГОЦЮ, Вклад в изучение реакций в твердом состоянии систем $PbS-NH_4NO_3$ и $PbS-NH_4NO_3-NaCl$ (франц., рез. рум.) 25

К. КАЛИСТРУ, И. БАЛАСАНЯН и И. ГРИГОРИЮ, Стехиометрия окислительного обжига колчедана (рум., рез. англ.). 35

ШТ. ИВЭШКАНУ, ОВИДЮ ДЖЕОРДЖЕСКУ и АУРИКА ВЛАД, Некоторые аспекты коррозйонных явлений в системах схлаждения с применением воды (рум., рез. нем.) 45

ЛИВИЯ ИФРИМ и К. КАЛИСТРУ, Макрокинетика термического разложения бикарбоната натрия (III) (англ., рез. рум.) 51

ШТ. ИВЭШКАНУ, ОВИДИЮ ДЖЕОРДЖЕСКУ и П. ИОНЕСКУ, К вопросу о коррозйонном действии отбросов разбавленной серной кислоты, происходящей из производства детергентов (рум., рез. нем.) 59

ЯНКУ ХЫНКУ, ЙОЛАНДА ЕНЕСКУ, МАТЕЙ МАКОВЯНУ и ВИРДЖИНИЯ МАЗИЛУ, Загрязнение воздуха свинцом в районе города Яссы (рум., рез. франц.) 65

ЛИЛЯНА ПЕТРОВА (Н. Р. Булгаря) и ЕУДЖЕНИЯ КОМАНИЦЭ, Синтез некоторых четвертичных алкилпиридиновых солей (нем., рез. рум.) 73

Стр.

И. КОКЫРЛЭ, И. МАЗИЛУ, М. НИКУ и Г. БОТЕЗ, Хроманоны из сулфамидых β-крезокси-пропионных кислотов (рум., рез. англ.) . 83

КРИСТОФОР СИМИОНЕСКУ, СВЕТЛАНА ДУМИТРЕСКУ и М. ДЭРЫНГЭ, Исследование полимеризаций производных ацетилена (XX) (нем., рез. рум.) 91

МИШИЛИМ ГРИНДЯ и ЕЛЕНА ИЛИЕСКУ, Влияние воскообразанных веществ хлопка на физико-механические и физико-химические характеристики хлопкого волокна (рум., рез. англ.) 97

Г. КОНСТАНТИНЕСКУ, Спектрофотометрические изучение цветных реакций между металлами и основными красителями (III) (рум., рез. франц.) 109

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 547.549 ; 547.254.31

ASUPRA STRUCTURII FLAVIANATULUI DE BARIU

DE

VIOLETA ROTARU

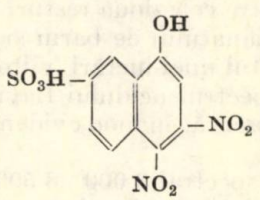
1. Introducere

Este cunoscută utilizarea acidului flavianic în chimia analitică ca reactiv specific pentru potasiu [1] sau ca reactiv selectiv pentru zirconiu [2]. De asemenea se cunoaşte folosirea acidului flavianic în scopul preparării flavianatului de bariu [3].

Întrucît datele din literatură sînt contradictorii, mai ales în privinţa structurii flavianatului de bariu, s-a studiat acest precipitat prin analiză chimică, analiză derivatografică şi spectroscopie în infraroşu.

2. Partea experimentală

Acidul 2,4 dinitro-1-naftol-7-sulfonic, cunoscut şi sub numele de acid flavianic, este un produs aromatic cristalizat sub formă de ace galbene [4] avînd formula structurală :



Metodele de preparare a acidului flavianic se bazează pe reacţia de sulfonare şi nitrare a α-naftolului [5].

M. Rîjov [6] şi N. H. Voronţov [7] descriu prepararea acidului flavianic din α-naftilamină şi transformarea naftilaminei în naftol, chiar în cursul sulfonării şi nitrării.

G. Schultz [8] recomandă prepararea flavianatului de sodiu folosind pentru sulfonare acid sulfuric 25% SO_3, după care recuperează acidul flavianic.

K. Venkataraman [9] arată că metoda cea mai rentabilă este aceea în care α-naftolul este sulfonat cu un amestec de acid sulfuric şi acid azotos, după care nitrarea se face în condiţiile obişnuite.

Noi am preparat acidul flavianic prin sulfonarea şi nitrarea α-naftolului [5] iar pentru verificarea purităţii produsului obţinut s-a determinat punctul

de topire și spectrul de absorbție în infraroșu (IR), după care acidul s-a folosit la precipitarea bariului ca flavianat de bariu. Prepararea flavianatului de bariu s-a făcut după metoda indicată în [3].

Spectrul IR [10], [11] a fost înregistrat atît pentru acidul flavianic cît și pentru flavianatul de bariu, cu un spectrofotometru IR UNICAM S.P. 200, probele fiind pastilate cu KI. Ambele produse au fost studiate în intervalul 650...5 000 cm^{-1}.

Pentru studiul stabilității termice a flavianatului de bariu și a acidului flavianic s-a folosit un derivatograf tip Paulik-Paulik-Erdey [12] cu care s-a înregistrat, în același timp, curba termodiferențială și pierderea în greutate integrală și derivată. Derivatogramele au fost înregistrate pentru probe de 100 mg.

3. Rezultate și discuții

În legătură cu structura flavianatului de bariu, datele publicate în literatură sînt contradictorii. I. N ă s c u ț i u și T. N ă s c u ț i u [3] arată că ionul de bariu leagă două molecule de acid flavianic prin substituirea a doi atomi de hidrogen de la grupele fenolice iar M. A. C e k a l i n [5] susține că legătura celor două resturi flavianice se realizează prin intermediul grupelor sulfonice. Din cauza opiniilor diferite ne-am gîndit că este necesar să se studieze această problemă pornind de la date experimentale proprii.

Pentru elucidarea acestei probleme, legate de structura flavianatului de bariu, s-a studiat comparativ acidul flavianic și flavianatul de bariu, aplicînd ca metode de studiu, analiza derivatografică și spectroscopia IR. S-a întreprins studiul derivatografic al acestor compuși numai pentru a putea urmări spectroscopic produsele de descompunere termică și a constata în ce măsură legătura dintre cele două resturi flavianice este stabilă. Studiul stabilității termice a flavianatului de bariu și cinetica reacției de descompunere rămîne să facă obiectul unei lucrări viitoare.

Dacă se compară spectrul acidului flavianic cu spectrul flavianatului de bariu (fig. 1 *a*, *b*) se observă, în mod evident, diferența de structură între acești doi compuși.

Astfel, în domeniul spectral 3 000...3 500 cm^{-1}, spectrul acidului flavianic prezintă o suprapunere între banda caracteristică grupării —OH neasociate (3 500 cm^{-1}) și a grupării —OH asociate funcției sulfonice (3 250 cm^{-1}). În același interval spectrul flavianatului de bariu prezintă o singură bandă accentuată, cu maximul la 3 500 cm^{-1}, care caracterizează prezența în moleculă numai a grupării —OH neasociate, deci a grupelor fenolice. De aici rezultă că grupările fenolice au rămas ca atare, fiind afectată prin reacția de precipitare numai gruparea —OH asociată funcției sulfonice.

Banda caracteristică grupării —OH legate sub formă de apă, care apare în spectrul acidului flavianic, la 1 700 cm^{-1}, dispare complet în spectrul flavianatului de bariu, de unde se poate deduce că flavianatul nu conține apă de cristalizare.

Între 1 200 și 1 700 cm^{-1} se observă o analogie pronunțată a celor două spectre: apar benzi caracteristice structurii aromatice (1 600 cm^{-1}) și a grupărilor nitrice (1 540 cm^{-1}), acestea fiind elementele comune ambilor compuși.

Între 600 și 1 200 cm^{-1} spectrele compușilor analizați diferă substanțial și anume, spectrul acidului flavianic prezintă benzi caracteristice legăturilor S—O (1 030 cm^{-1}) și C—S (700 cm^{-1}), punînd în evidență, în acest mod, prezența grupei sulfonice libere, în timp ce spectrul flavianatului de bariu prezintă benzi caracteristice grupei sulfonice legate de bariu.

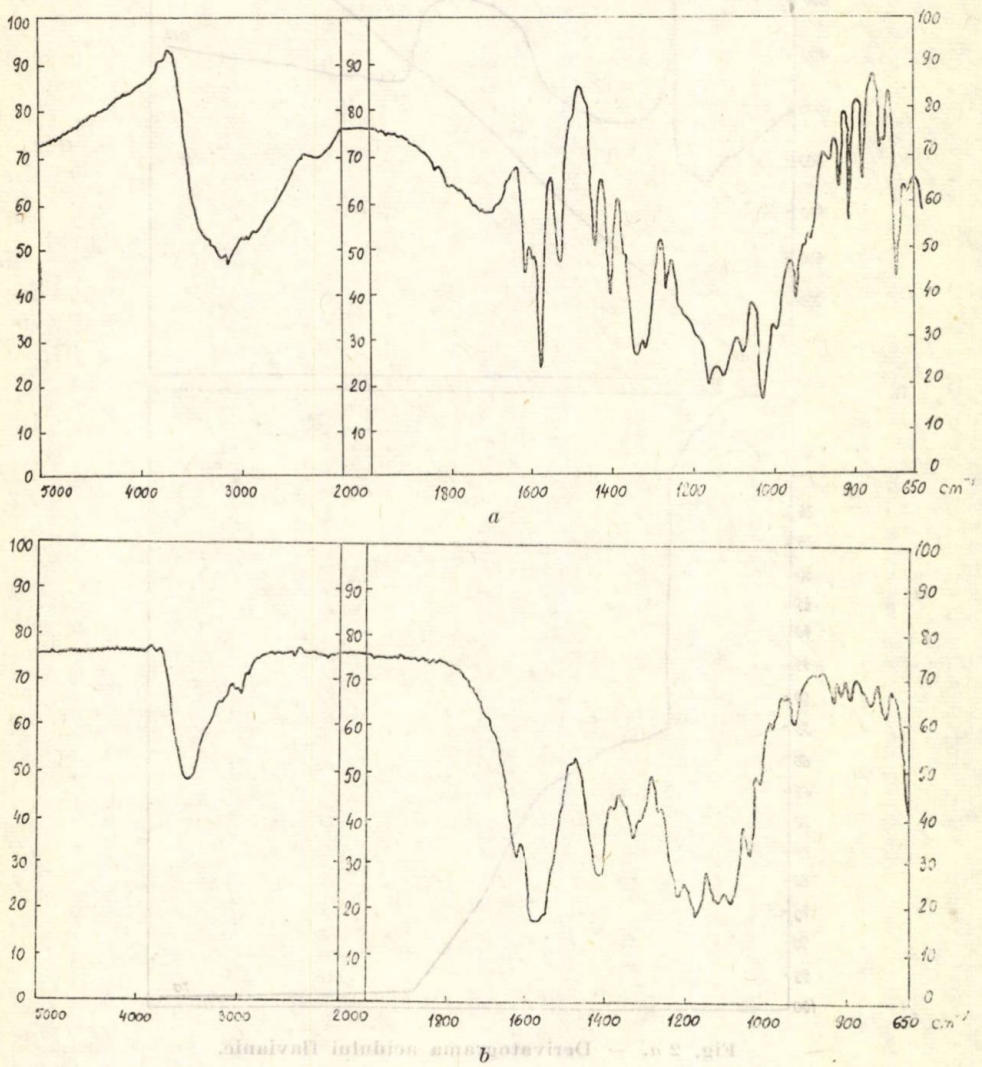


Fig. 1 *a*. — Spectrul IR al acidului flavianic; *b* — spectrul IR al flavianatului de bariu.

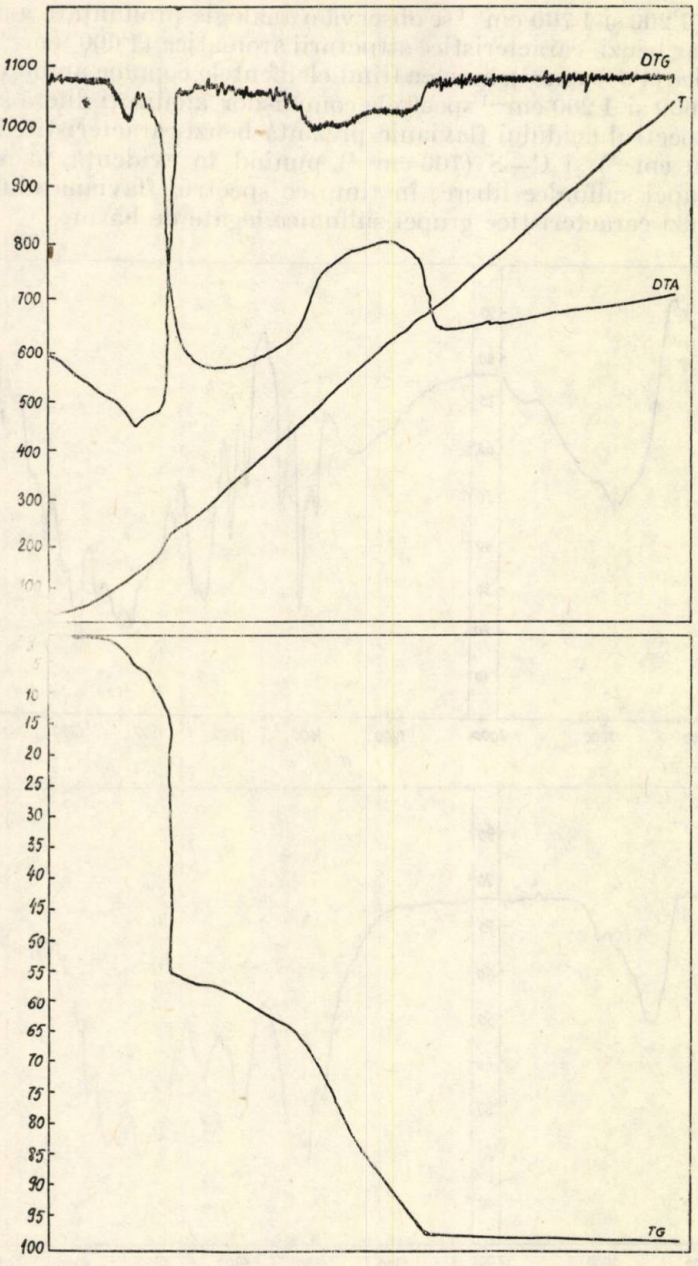


Fig. 2 *a*. — Derivatograma acidului flavianic.

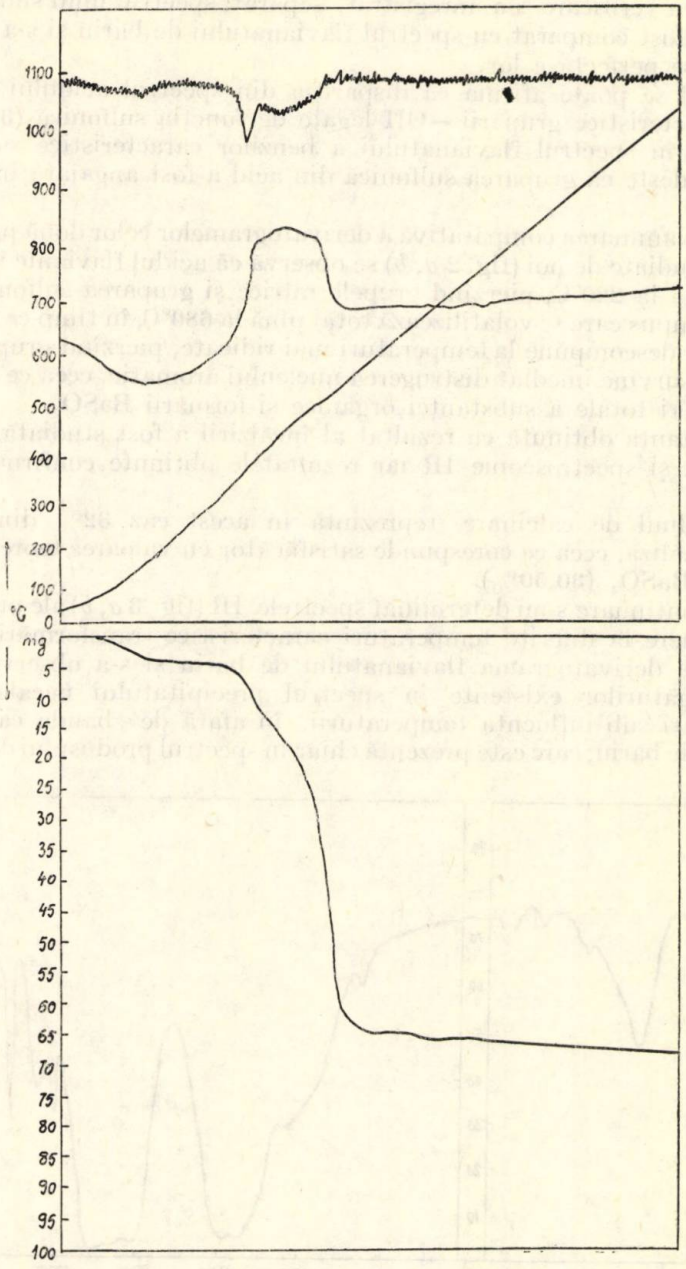


Fig. 2 *b*. — Derivatograma flavianatului de bariu.

Pentru verificare s-a înregistrat, separat, spectrul unui sulfat de bariu pur care a fost comparat cu spectrul flavianatului de bariu și s-a observat o suprapunere perfectă a lor.

Astfel se poate afirma că dispariția din spectrul acidului flavianic a benzii caracteristice grupării —OH legate de funcția sulfonică (3 250 cm^{-1}) și apariția în spectrul flavianatului a benzilor caracteristice sulfatului de bariu dovedește că gruparea sulfonică din acid a fost angajată în reacția cu bariu.

Din examinarea comparativă a derivatogramelor celor două produse preparate și studiate de noi (fig. 2 *a*, *b*) se observă că acidul flavianic începe să se descompună la 220°C, pierzînd grupele nitrice și gruparea sulfonică, pentru a da un compus care se volatilizează total pînă la 680°C, în timp ce flavianatul de bariu se descompune la temperaturi mai ridicate, pierzînd grupele nitrice, după care survine imediat distrugerea nucleului aromatic, ceea ce corespunde unei pierderi totale a substanței organice și formării $BaSO_4$.

Substanța obținută ca rezultat al încălzirii a fost studiată prin analiză chimică și spectroscopie IR iar rezultatele obținute confirmă existența $BaSO_4$.

Reziduul de calcinare reprezintă în acest caz 32% din substanța luată în analiză, ceea ce corespunde satisfăcător cu valoarea teoretică stabilită pentru $BaSO_4$ (30,50%).

În continuare s-au determinat spectrele IR (fig. 3 *a*, *b*) ale produselor de descompunere la diferite temperaturi caracteristice transformărilor chimice indicate de derivatograma flavianatului de bariu și s-a observat că toate benzile legăturilor existente în spectrul precipitatului necalcinat suferă transformări sub influența temperaturii, în afară de banda caracteristică sulfatului de bariu, care este prezentă chiar în spectrul produsului de la 1 000°C.

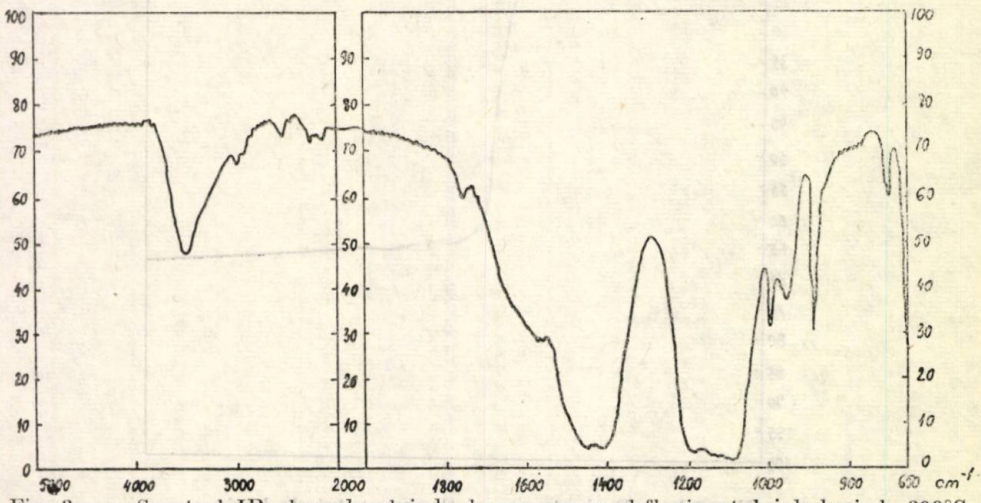


Fig. 3 *a*. — Spectrul IR al produsului de descompunere al flavianatului de bariu la 300°C.

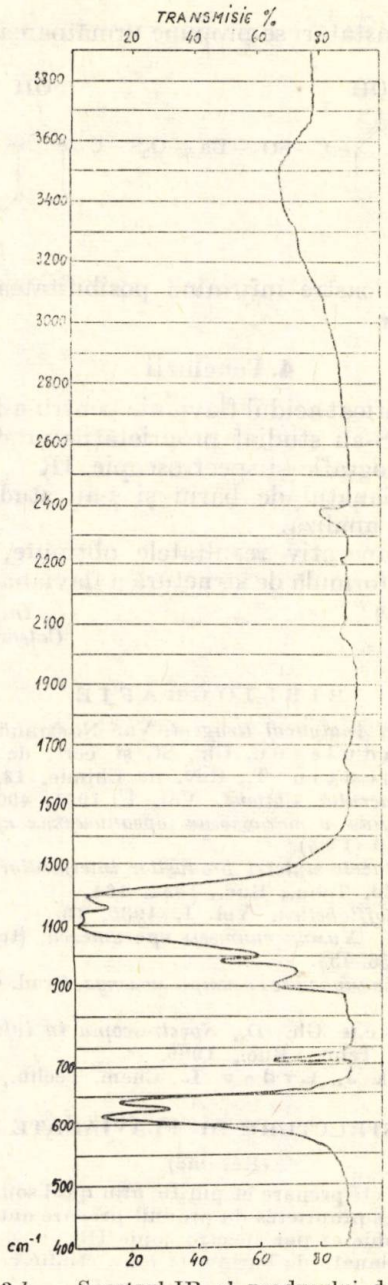
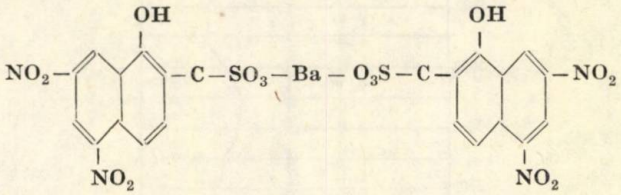


Fig. 3 *b*. — Spectrul IR al produsului de descompunere al flavianatului de bariu la 1 000°C.

Pe baza acestor constatări se propune următoarea structură a flavianatului de bariu:



rezultatele cercetărilor noastre infirmînd posibilitatea legăturii prin intermediul grupelor fenolice.

4. Concluzii

S-a preparat şi purificat acidul flavianic pentru a-l folosi la precipitarea flavianatului de bariu. S-au studiat proprietăţile produsului preparat, prin analiză chimică, derivatografie şi spectroscopie IR.

S-a preparat flavianatul de bariu şi s-au studiat proprietăţile sale prin aceleaşi metode de analiză.

S-au analizat comparativ rezultatele obţinute, referitoare la aceşti compuşi, şi s-a propus o formulă de structură a flavianatului de bariu.

Primită la 20 aprilie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Welcher J., *Organic Analytical Reagent.* Van Nostrand, New-York, 1949, 78.
2. Născuţiu T., Bădulescu, Gh., St. şi cerc. de chimie, **1**, *1* (1958).
3. Născuţiu I., Născuţiu T., Rev. de Chimie, **13**, *3* (1962).
4. *** *Manualul Inginerului Chimist.* Vol. I, 1951, 490.
5. Чекалин М. А., *Химия и технология органических красителей.* М., 1956, 63.
6. Рыжов М., АКР, 5, 19 (1935).
7. Vorojţov N. V., *Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor,* (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1954, 164.
8. Schultz G., *Farbstofftabellen.* Vol. I, 1930, 13.
9. Венкатараман К., *Химия синтезы красителей,* (trad. din l. engleză). T. 1, Ленинград, 1956, 453.
10. Беллами Л. Ж., *Инфракрасные спектры молекул,* (trad. din l. engleză). ИИЛ, М., 1957.
11. Avram M., Nuţescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroşu aplicată la chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.
12. Paulik F., Paulik J., Érdey L., Chem. Techn., 8, *9*, 533 (1962).

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DU FLAVIANATE DE BARIUM

(Résumé)

L'acide flavianique a été préparé et purifié afin qu'il soit utilisé à la précipitation du flavianate de barium. Les propriétés du produit préparé ont été étudiées par analyse chimique, par dérivatographie et par spectroscopie IR.

On a préparé le flavianate de barium et on a étudié ce produit par les mêmes méthodes.

On a comparé les résultats obtenus et on a proposé une formule pour la structure du flavianate de barium.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 552.52

CARACTERELE CHIMICO-MINERALOGICE ŞI CAPACITATEA DE EXPANDARE A ARGILELOR DE LA VLĂDICENI—IAŞI*)

DE

CORNELIA BOTEZ, N. IORGA, ELEONORA DIACONESCU, RODICA SMOCOT, V. ERHAN şi P. LOZBĂ

1. Introducere

Expandarea se datoreşte în esenţă formării de gaze care nu pot fi eliminate prin crusta superficială a granulelor de argilă, aglomerată prin calcinare. Gazele realizează în felul acesta mărirea de volum a argilei, care în urma tratamentului termic capătă structura spongioasă, ce se menţine şi la rece, cu o suficientă rezistenţă mecanică.

Necesitatea apariţiei unei faze de fuziune cu vîscozitate suficient de mare pentru a reţine gazele formate în procesul de calcinare, atrage restricţii în alegerea unei argile. Chimismul şi componenţa mineralogică trebuie să se încadreze în anumite limite.

Plecînd de la aceste considerente, în lucrarea de faţă se cercetează caracterele chimico-mineralogice ale argilelor de la Vlădiceni—Iaşi şi corelaţia acestora cu capacitatea de expandare.

2. Compoziţia chimică

Se analizează şapte probe de argile cenuşii şi galbene-roşietice, colectate din profilul de alimentare al Întreprinderii de ceramică din Iaşi. Rezultatele, exprimate în oxizi, sînt consemnate în tabelul 1. Totodată s-au determinat componenţii ce pot forma faza gazoasă şi anume : CO_2 mineral, SO_3, C_{org} (carbon organic), care sînt redaţi în tabelul 2.

*) Prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, octombrie 1971.

Tabelul 1

Compoziţia chimică a argilelor

Nr. probei	Denumirea probei	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	FeO %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %	Pierdere calcinare %	Total %
1	Argilă cenuşie	54,52	16,10	2,03	3,66	8,03	1,61	1,17	2,96	9,86	99,94
2	Argilă cenuşie	56,02	16,46	2,46	3,03	6,12	1,83	1,16	3,09	9,97	100,14
3	Argilă cenuşie	53,37	17,82	2,33	3,23	7,08	1,52	0,95	3,15	10,20	99,65
4	Argilă roşie	55,26	16,65	3,54	1,33	8,40	0,81	0,84	2,90	10,03	99,76
5	Argilă roşie	55,32	17,42	5,56	0,93	5,99	2,23	1,16	3,12	9,08	100,81
6	Argilă roşie	54,82	17,34	4,17	1,31	7,23	2,13	0,91	3,18	9,39	100,48
7	Argilă roşie	56,39	15,56	4,53	1,15	6,80	1,52	0,97	2,90	9,63	99,45

Tabelul 2

Componenţi generatori de gaze

Nr. probei	SO_3 %	CO_2 mineral %	$CaCO_3$ calculat %	C_{org} %
1	0,016	4,54	10,32	1,00
2	0,012	6,24	14,18	0,92
3	0,014	5,66	12,86	1,16
4	0,006	6,55	14,89	0,69
5	0,008	5,60	12,73	0,37
6	0,005	5,95	13,52	0,20
7	0,007	6,70	15,23	0,57

Discutarea chimismului se face pe baza diagramei triunghiulare din fig. 1, în care oxizii s-au grupat, după R i l e y [1], în silice, alumină şi restul de oxizi (Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O).

După R i l e y , în această diagramă se conturează o zonă, a cărei compoziţie chimică corespunde capacităţii de expandare. Totodată, datorită componenţilor mineralogici, unele puncte din interiorul acestei zone corespund unor produse care pot forma în procesul de calcinare faza de vîscozitatea

necesară, însă nu corespund în privința capacității de a genera gaze sau invers.

După cum rezultă din fig. 1, chimismul argilelor de la Vlădiceni se încadrează în zona corespunzătoare capacității de expandare, deși pe baza altor criterii acestea nu îndeplinesc condițiile unei bune vitrefieri. În acest sens M a t h e w s [1] a stabilit o relație între capacitatea de vitrefiere și proporția de $K_2O + Na_2O$, respectiv $CaO + MgO$; se obține o vitrefiere bună atunci cînd $(K_2O + Na_2O)/(CaO + MgO) > 1$. Pentru argilele de la Vlădiceni valoarea medie a acestui raport este 0,467 și deci nu corespunde condiției precizate. Conținutul însemnat de $CaO + MgO$ conduce la o masă prea fluidă, care nu reține în suficientă măsură gazele formate prin tratamentul termic.

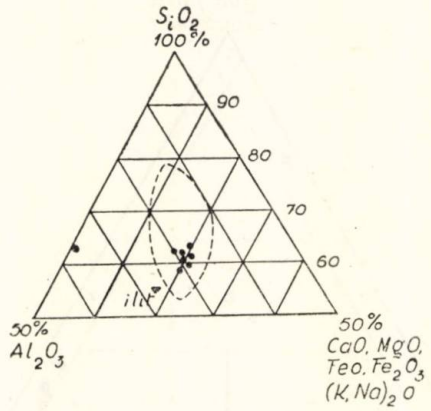


Fig. 1. — Proiecția analizelor chimice în diagrama triunghiulară (după R i l e y).

H i l l și C r o o k [2] atribuie însă capacitatea de expandare a argilelor, unui conținut de oxizi alcalini și alcalino-teroși de 3...10% și de oxizi de fier de 5...15%. Sub acest aspect argilele de la Vlădiceni depășesc conținutul în oxizi alcalini și alcalino-teroși, iar conținutul în oxizi de fier este la limita inferioară.

Cea de a doua condiție în procesul de expandare a argilelor o constituie capacitatea de a forma gaze în cursul procesului de calcinare. Aceasta se poate datora, după G e r v i d s [2], dehidroxilării mineralelor din grupa micelor, după E h l e r s [2] formării de CO_2 prin descompunerea carbonaților aflați sub formă de calcită, dolomit și ankerit, sau după cum menționează S t a m b o l i e v [1], formării de SO_2 și CO în cazul argilelor bogate în C_{org}, elemente alcaline și sulfați.

Din datele chimice (tabelul 2) rezultă pentru argilele de la Vlădiceni posibilitatea formării de CO_2 prin descompunerea carbonaților. Conținutul de carbonați de calciu și magneziu, calculat în $CaCO_3$, variază între 10,32 și

15,23% încît argilele nu pot fi considerate argile pure, ci argile carbonatate. Totodată conţinutul în C_{org} al argilelor cenuşii, în jur de 1%, poate determina o serie de procese de reducere, în special a oxizilor de fier, cu degajare de CO_2 şi CO.

3. Componenţa mineralogică

Din analiza granulometrică, reprezentată grafic în fig. 2, rezultă că argilele studiate au un conţinut în fracţiune argiloasă în jur de 30% şi se încadrează în grupa aleuritelor argiloase, aleuritelor nisipoase şi argilo-aleuritelor.

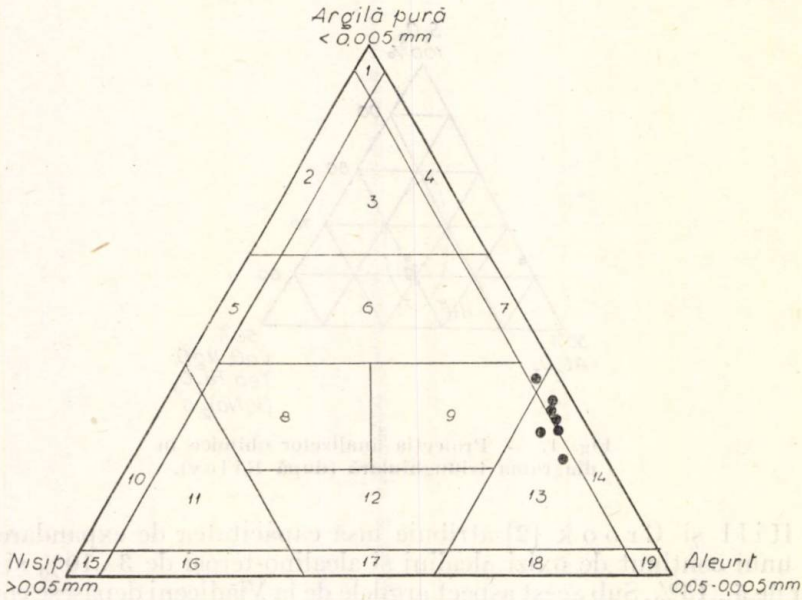


Fig. 2. — Proiecţia analizei granulometrice în diagrama lui L. B. Ruhin.

Compoziţia mineralogică a fracţiunii argiloase separate granulometric, mai mică decît 0,005 mm, s-a determinat prin analiză roentgenografică, termodiferenţială şi spectre IR.

În analiza roentgenografică s-a folosit metoda Debye-Scherer, realizată cu un aparat de raze X, TUR-60-M, cu anticatodă de cupru, filtru de nichel. Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 3.

Din compararea valorilor d/n şi a intensităţii liniilor cu cele date în literatură [3], rezultă că în probele studiate sînt prezente, în argila cenuşie : muscovitul (Iogancen [3]), ilitul (Mackenzie, Walker şi Hart [3]) şi hidromuscovitul (Nagelschmidt [3]), în proba de argilă galben-

Tabelul 3

Date roentgenografice

Argilă cenușie (nr. *1*)				Argilă galben-roșie (nr. *5*)			
Nr.	*I*	$\frac{d}{n}$ *KX* Å	Compoziția mineralogică*)	Nr.	*I*	$\frac{d}{n}$ *KX* Å	Compoziția mineralogică*)
1	10	4,443	I	1	4	4,511	Mo
2	10	3,336	M H I	2	10	3,906	M I
3	9	2,569	M I	3	2	3,438	I
4	3	2,008	M H I	4	5	3,017	M I
5	3	1,814	M	5	5	2,840	M I H
6	9	1,667	M	6	6	2,693	B
7	10	1,506	H I	7	3	2,417	Mo
8	5	1,368	M H	8	1	2,114	M I H
9	6	1,297	M H I	9	1	1,949	M B I H
10	5	1,239	M H I	10	1	1,796	B
11	1	1,187	M	11	8	1,561	M B I
12	2	1,153	M	12	7	1,467	H
13	1	1,123	M	13	8	1,389	B
14	3	1,103	M	14	6	1,342	M B I
15	1	1,086	M	15	7	1,286	M I H
16	2	1,055	M	16	2	1,257	I H
17	3	1,010	M				

*) I = Ilit, M = Muscovit, B = Biotit, H = Hidromuscovit, Mo = Montmorillonit.

roșietică ilitul, muscovitul, hidromuscovitul, biotitul (W a l k e r [3]) și montmorillonitul (I o g a n c e n [3]). Caolinitul lipsește în ambele tipuri de argilă.

Curbele termodiferențiale (fig. 3), obținute la derivatograful de tip OD-102-Paulik-Erdey, prezintă trei picuri endoterme la temperaturile de 160°, 620°C și 890°C pentru argila cenușie și la temperaturile de 170°C, 620°C și 900°C pentru argila galben-roșie.

Primul pic endoterm, de la temperaturile joase (160° ... 170°C), este datorit pierderii apei de hidratare a cationilor bivalenți (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Al doilea pic endoterm se datorește pierderii apei legate chimic și se manifestă, la ambele probe de argilă, la 620°C. Al treilea pic endoterm, care apare la 890°...900°C, este mai puțin intens și se pare că este legat de o ușoară pierdere în greutate, datorită plecării ultimelor grupe de hidroxil.

Interpretarea rezultatelor s-a făcut prin compararea cu alte curbe ATD din literatura de specialitate (G r i m [4]), pentru minerale pure.

Picul endoterm de la 160°...170°C indică prezența mineralului ilit, după cum rezultă din compararea cu curba ATD pentru un ilit din Illinois. Picurile endoterme date de ilit și de hidromuscovit interferează la 600°C, de asemenea picurile endoterme date de ilit și muscovit interferează la 900°C, Aceste interferențe influențează numai amplitudinea curbei.

În concluzie, în cazul probelor examinate, picul endoterm de la 160°... 170°C indică prezenţa ilitului, celelalte picuri indicînd atît prezenţa ilitului cît şi cea a muscovitului şi hidromuscovitului. Nu se recunoaşte prezenţa caolinitului.

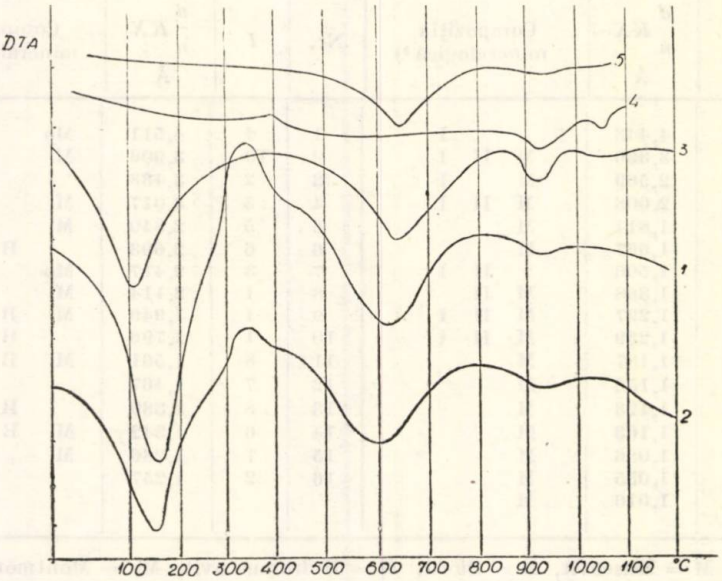


Fig. 3 — Curbele termodiferenţiale : *1* — argilă cenuşie (nr. *1*), *2* — argilă galben-roşie (nr. *5*), *3* — ilit, Fiten-Illinois, *4* — muscovit, Brimen-California, *5* — hidromuscovit R.P.U. (E r d e l y).

Spectrele de absorbţie în IR au fost înregistrate la un spectrofotometru Unicam SP-200. Probele au fost preparate în pastilă de KBr, 1 mg probă la 0,2 g KBr. Frecvenţele care apar sînt cele ale probelor *1* şi *5*, respectiv argilă cenuşie şi argilă galben-roşietică (fig. 4). Intervalul studiat se situează între 650 şi 5 000 cm^{-1}.

Frecvenţele care apar în intervalul 3 000...4 000 cm^{-1} pot fi atribuite grupelor OH şi legăturilor de hidrogen din hidroxil, grupe care se găsesc atît în ilit cît şi în montmorillonit, muscovit şi alte mice.

Frecvenţa care apare la 1 640 cm^{-1} corespunde apei libere. Aceeaşi frecvenţă, însă mult mai slabă, apare şi în spectrul IR al probelor pure de biotit (K e l l e r, S p o t t s şi B i g g s [5]). Frecvenţa situată la 1 460 cm^{-1} atestă prezenţa ilitului (K e l l e r şi P i c k e t t [6]).

Frecvenţa foarte intensă care apare în domeniul 860...1 380 cm^{-1} indică prezenţa biotitului sau muscovitului [5]. În acelaşi interval de lungimi de undă furnizează vibraţii, însă mult mai slabe, şi ilitul [6].

Frecvenţele care apar la 700 cm^{-1} şi 780 cm^{-1} pot fi atribuite prezenţei ilitului, iar cele situate la 760 cm^{-1} şi 800 cm^{-1} prezenţei muscovitului.

Datele roentgenografice, ca și curbele termodiferențiale și spectrele IR, confirmă deci prezența predominantă a ilitului, apoi, în ordine, a muscovitului, hidromuscovitului și biotitului, cu totul subordonat montmorillonitul și lipsa caolinitului.

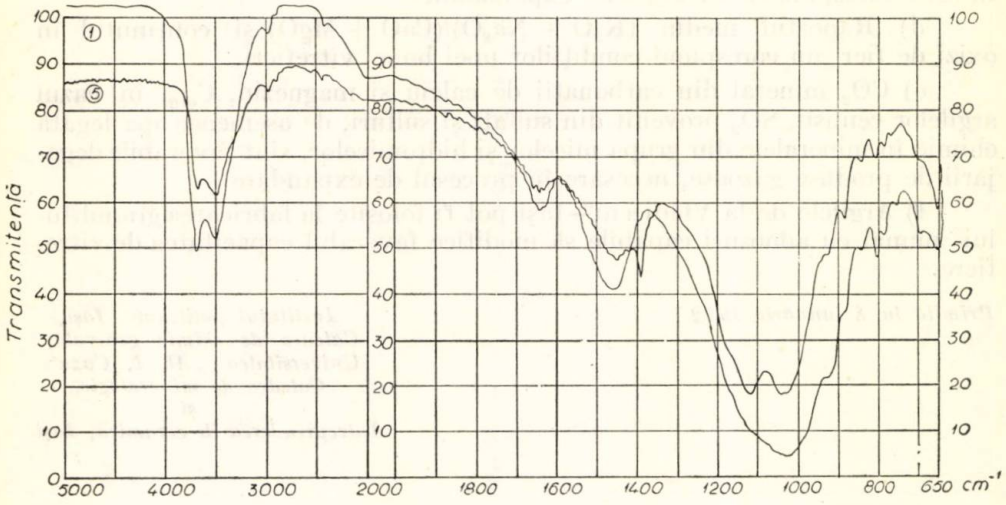


Fig. 4. — Spectre IR.

E v e r h a r t [1] studiind influența componenților mineralogici asupra capacității de expandare a argilelor, găsește pentru produsele expandabile raportul ilit/caolinit ca fiind egal cu 2,7, iar pentru cele care nu expandează valoarea 1,6.

În cazul argilelor de la Vlădiceni, toate datele chimico-mineralogice, de asemenea raportul molar $SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}67$, atestă lipsa mineralului caolinit din componența argilelor. Din acest punct de vedere capacitatea de expandare a argilelor studiate nu corespunde datelor din literatură.

Pe de altă parte, posibilitatea dehidroxilării mineralelor componente, din grupa micelor și hidromicelor, la temperaturi mai ridicate, conform curbelor termodiferențiale (fig. 3), la 620°C și 890°...900°C, influențează totuși pozitiv capacitatea de expandare, prin generarea de produse gazoase.

4. Concluzii

Din cercetările efectuate se conturează următoarele concluzii mai importante :

a) Argilele de la Vlădiceni—Iași au un conținut redus în fracțiune argiloasă (media 28,76%). Se încadrează în grupa aleuritelor argiloase, aleuritelor nisipoase și argilo-aleuritelor.

b) Conţinutul în carbonaţi, exprimat în $CaCO_3$, variază între limitele 10,32...15,23% ; din acest punct de vedere argilele pot fi considerate argile carbonatate.

c) Chimismul argilelor se situează în diagrama ternară (după R i l e y), în zona corespunzătoare argilelor expandabile.

d) Raportul mediu $(K_2O + Na_2O)/(CaO + MgO)$ şi conţinutul în oxizi de fier nu corespund condiţiilor unei bune vitrefieri.

e) CO_2 mineral din carbonaţii de calciu şi magneziu, C_{org} în cazul argilelor cenuşii, SO_2 provenit din sulfaţi şi sulfuri, de asemenea apa legată chimic în mineralele din grupa micelor şi hidromicelor, sînt favorabile degajării de produse gazoase, necesare în procesul de expandare.

f) Argilele de la Vlădiceni—Iaşi pot fi folosite la fabricarea granulitului numai cu adaosuri capabile să modifice favorabil capacitatea de vitrefiere.

Primită la 8 ianuarie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie generală,
Universitatea „Al. I. Cuza"
Catedra de mineralogie,
şi
Întreprinderea de ceramică, Iaşi

BIBLIOGRAFIE

1. C u b a u d J. C., M u r a t M., Silicates Industriels, XXXIII, *5*, 145—152 (1968)
2. H i l l R. D., C r o o k D. N., Austr. J. Appl. Sci., II, *3*, 374—385 (1960).
3. Михеев В. И., *Рентгенометрический определитель минералов.* Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр., М., 1957.
4. Грим Р. Е., *Минералогия глин*, (trad din l. ongleză). ИИЛ, М., 1961.
5. K e l l e r W. D., S p o t t s J. H., B i g g s D. L., Amer. J. Sci., **250**, 453—471 (1952).
6. K e l l e r W. D., P i c k e t t E. E., Amer. J. Sci., 248, 264—273 (1950).

DIE CHEMISCH-MINERALOGISCHEN CHARAKTERE UND DIE EXPANDIERUNGSFÄHIGKEIT DES TONES VON VLĂDICENI—JASSY

(Zusammenfassung)

Die Verfasser untersuchen die Expandierungsmöglichkeiten der Tone von Vlădiceni—Jassy.

Der Chemismus und die mineralogische Zusammensetzung fördern die bei der thermischen Behandlung für die Volumenvergrößerung der Tone notwendige Gasansströmung.

Das mittlere Verhältnis $(K_2O+Na_2O)/(CaO + MgO)$ und der Gehalt an Eisenoxyden entsprechen den Bedingungen einer guten Verglasung nicht.

Die Tone von Vlădiceni können zur Blähtonherstellung in form von Granulaten nur unter Anwendung von Zusätzen gebraucht werden, welche die Verglasungsfähigkeit günstig verändern sollen.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. D. 541.143.2; 541.123.3

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES RÉACTION EN PHASE SOLIDE DES SYSTÈMES $PbS-NH_4NO_3$ ET $PbS-NH_4NO_3-NaCl$*)

Note III

PAR

IANCU HÎNCU et TIBERIU GOLGOŢIU

1. Introduction

Dans une Note antérieure [1] on a étudié les réactions qui peuvent avoir lieu entre les sulfures de certains métaux lourds (Cu, Zn, Pb) et NH_4NO_3 ainsi que les réactions de ces sulfures avec NH_4NO_3 + NaCl.

On a déterminé,à ces réactions, les enthalpies libres standard, l'ordre de réaction X et l'énergie d'activation E [2]...[4].

Dans ce qui suit on se propose de déterminer, d'une manière précise, les températures aux quelles se produisent les transformations des mélanges $PbS + NH_4NO_3$ et des mélanges $PbS + NH_4NO_3 + NaCl$ ainsi que les produits chimiques qui en résultent. Dans ce but on a effectué l'analyse thermique differentielle (ATD) de ces mélanges. Comme substance de repère on a choisi Al_2O_3, calciné à une température dépassant 1 250°C. La température de transformation a été enregistrée par un potentiomètre électronique Meci-Paris, à l'aide des thermocuples Pt-Pt.Rh 10%, étalonnés.

Pour confirmer les résultats obtenus par analyse chimique, on a soumis les mélanges étudiés à des analyses à rayons X.

2. La cinétique des transformations chimiques des mélanges $PbS - NH_4NO_3$ et des mélanges $PbS — NH_4NO_3 — NaCl$

Les transformations chimiques des mélanges étudiés ont été observées par ATD. De l'étude des courbes obtenues pour le mélange binaire (fig. 1) on a constaté que les transformations ont lieu en deux étapes, à savoir à

*) Présentée lors de la session scientifique de l'Université „Al. I. Cuza", Jassy, 26—30 octobre 1970.

180°C (lorsqu'il s'agit d'une transformation endothermique) et à 360°C (pour une transformation exothermique). Comme dans le cas des sulfures de cuivre et zinc mélangées à NH_4NO_3, les transformations endothermiques dégagent une fumée blanche.

L'inflexion de la courbe du domaine exotherme est due, probablement, aux transformations des composés formés.

Ensuite on a effectué l'ATD du mélange ternaire PbS + NH_4NO_3 + NaCl. Les thermogrammes (fig. 2) indiquent l'existence d'un pic endotherme à 180°C et d'un pic exotherme à la température d'environ 350°C.

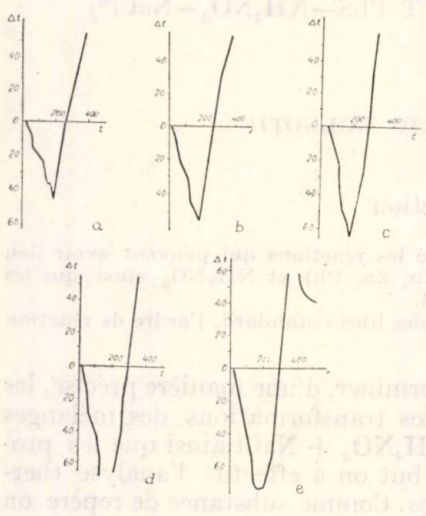


Fig. 1. — Les thermogrammes des mélanges PbS — NH_4NO_3 : *a* — 1 mole PbS + 1 mole NH_4NO_3, *b* — 1 mole PbS + 1,5 moles NH_4NO_3, *c* — 1 mole PbS + 2 moles NH_4NO_3, *d* — 1 mole PbS + + 2,5 moles NH_4NO_3, *e* — 1 mole PbS + + 3 moles NH_4NO_3.

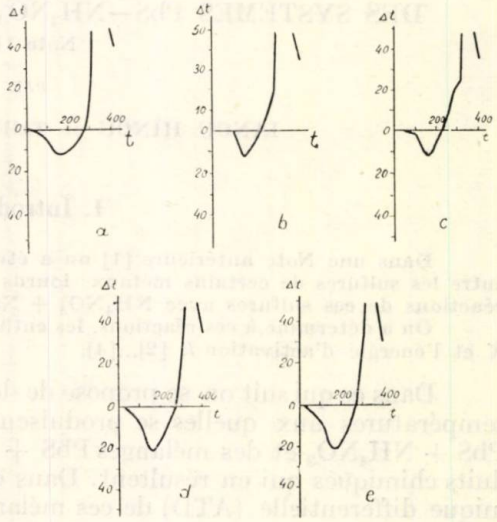


Fig. 2. — Les thermogrammes des mélanges PbS + NH_4NO_3 + NaCl : *a* — 1 mole PbS + 1 mole NH_4NO_3 + 1 mole NaCl, *b* — 1 mole PbS + 1,5 moles NH_4NO_3 + 1,5 moles NaCl, *c* — 1 mole PbS + 2 moles NH_4NO_3 + 2 moles NaCl, *d* — 1 mole PbS + 2,5 moles NH_4NO_3 + 2,5 moles NaCl, *e* — 1 mole PbS + 3 moles NH_4NO_3 + 3 moles NaCl.

Pour déterminer quantitativement les produits formés on a eu en vue les travaux de K r ö s s i n [5] concernant l'analyse d'un mélange formé de Pb, PbO, $PbSO_4$ ainsi que PbS. Comme la réaction peut engendrer aussi des produits solubles on a modifié le schéma proposé par K r ö s s i n, à savoir, les produits respectifs ont été d'abord lavés à l'eau chaude, pour éliminer

ceux que étaient solubles, après quoi on a procédé conformément aux indications de l'auteur. Les résultats des analyses sont inscrits dans les tableaux 1 et 2 pour les mélanges binaires PbS + NH_4NO_3 et dans les tableaux 3 et 4 pour les mélanges ternaires Pbs + NH_4NO_3 + NaCl.

À partir de ces données on a construit les diagrammes qui indiquent la variation de la formation de différents composés. Ainsi, dans la fig. 3 est-il montré la cinétique de la formation des sels solubles de Pb.

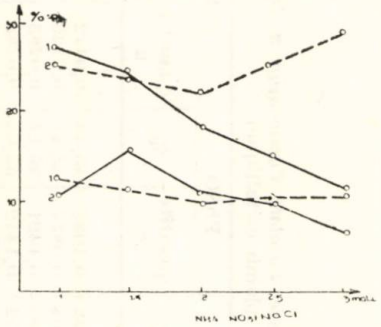


Fig. 3. — Variation du contenu (%) de Pb des solubles fonction de température, d'azotate d'ammonium et de chlorure de sodium : — mélange binaire : *1* — à 180°C, *2* — à 380°C; - - - mélange ternaire : *1* — à 180°C, *2* — à 350°C.

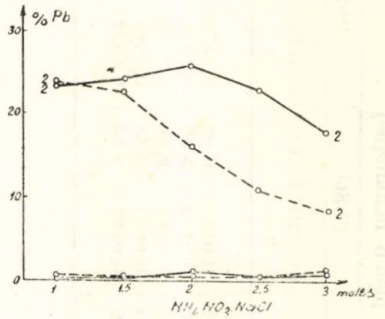


Fig. 4. — Variation du contenu (%) de Pb dans PbO, fonction de température, d'azotate d'ammonium et de chlorure de sodium ; — mélange binaire : *1* — à 180°C, *2* — à 380°C ; - - - mélange ternaire : *1* — à 180°C, *2* — à 350°C.

Le diagramme fait voir que la plus grande quantité de sels solubles se forment dans le cas du mélange ternaire chauffé à 350°C, à savoir 28,56%, pour un mélange molaire de 1 : 3 : 3 moles.

Lorsqu'il s'agit d'un mélange binaire, une valeur assez élevée s'obtient à 180°C, pour une proportion de 1 : 1 moles. La valeur du contenu de Pb est, dans ce cas, de 27,08%.

La fig. 4 indique la cinétique de l'obtention du PbO. L'oxide de plomb atteint des valeurs un peu plus grandes et aproximativement égales, tant pour un mélange binaire que pour un mélange ternaire, chauffés à la seconde étape de température indiquée par l'ATD. Ainsi, ces valeurs, pour un mélange de 1 : 1 et 1 : 1 : 1 moles, sont de 23,22%, respectivement 23,76%.

L'augmentation de la quantité de réactants additionnés à la sulfure détermine une importante diminution de la quantité de PbO.

De la réaction étudiée il en résulte de la $PbSO_4$ aussi ; c'est la fig. 5 qui montre la cinétique de la formation de ce produit.

Tableau 1

Transformation de la sulfure de plomb en mélange avec l'azotate d'ammonium à 180°C
(les valeurs sont exprimées en plomb métallique)

Nr.	PbS moles	NH_4NO_3 moles	Solubles %	Insolubles %	PbO		PbSO		PbS		Pb métallique	
					quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%
1	1	1	27,08	72,92	0,0007	0,28	0,0151	6,04	0,1574	62,96	0,0091	3,64
2	1,5	1,5	24,08	75,92	0,0004	0,16	0,0145	5,80	0,1634	65,36	0,0115	4,60
3	1	2	18,24	81,76	0,0032	1,28	0,0084	3,36	0,1819	72,76	0,0109	4,36
4	1	2,5	14,76	85,24	0,0014	0,56	0,0087	3,48	0,1865	74,60	0,0165	6,60
5	1	3	11,28	88,72	0,0024	0,96	0,0121	4,84	0,1952	78,80	0,0121	4,84

Tableau 2

Transformation de la sulfure de plomb en mélange avec l'azotate d'ammonium a 380°C
(les valeurs sont exprimées en plomb métallique)

Nr.	PbS moles	NH_4NO_3 moles	Solubles %	Insolubles %	PbO		PbSO		PbS		Pb métallique	
					quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%
1	1	1	10,56	89,44	0,0583	23,32	0,1085	43,40	0,0442	17,68	0,0126	5,04
2	1	1,5	15,36	84,64	0,0851	24,04	0,0837	43,48	0,0125	15,00	0,0053	2,12
3	1	2	11,00	89,00	0,6960	24,60	0,1491	50,14	0,0283	11,16	0,0052	2,10
4	1	2,5	9,92	90,08	0,0592	22,72	0,1442	55,68	0,0388	9,55	0,0003	2,13
5	1	3	6,36	93,64	0,0438	17,52	0,1565	57,60	0,0278	15,09	0,0235	3,42

Tableau 3

Transformation de la sulfure de plomb en mélange avec l'azotate d'ammonium et la chlorure de sodium à 180°C (les valeurs sont exprimées en plomb métallique)

Nr.	PbS moles	NH_4NO_3 moles	NaCl moles	Solubles %	Insolubles %	PbO		$PbSO_4$		PbS		Pb métallique	
						quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%
1	1	1	1	12,52	87,48	0,0017	0,68	0,0085	3,40	0,2019	80,76	0,0066	2,64
2	1	1,5	1,5	11,52	88,48	0,0001	0,44	0,0052	2,80	0,2074	82,96	0,0085	3,00
3	1	2	2	10,08	89,92	0,0015	0,60	0,0035	1,40	0,2094	83,76	0,0104	4,16
4	1	2,5	2,5	10,24	89,76	0,0014	0,56	0,0033	1,40	0,2024	82,96	0,0121	4,84
5	1	3	3	10,80	89,20	0,0031	1,24	0,0035	1,24	0,2084	83,37	0,0080	3,20

Tableau 4

Transformation de la sulfure de plomb en mélange avec l'azotate d'ammonium et la chlorure de sodium à 350°C (les valeurs sont exprimées en plomb métallique)

Nr.	PbS moles	NH_4NO_3 moles	NaCl moles	Solubles %	Insolubles %	PbO		$PbSO_4$		PbS		Pb metallique	
						quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%	quantité g	%
1	1	1	1	25,16	74,08	0,0594	23,76	0,1000	43,00	0,0167	3,68	0,0110	4,40
2	1	1,5	1,5	23,92	76,08	0,0582	22,28	0,1261	49,44	0,0024	2,96	0,0035	1,40
3	1	2	2	21,60	74,80	0,0652	16,08	0,1472	58,88	0,0049	1,96	0,0037	1,48
4	1	2,5	2,5	24,84	75,16	0,0201	11,40	0,1606	61,24	0,0210	0,84	0,0051	2,04
5	1	3	3	28,56	71,44	0,0284	8,36	0,1460	61,40	0,0005	0,20	0,0037	1,48

Comme dans le cas précédent, la formation de ce produit est plus intense au chauffage à la deuxième étape de température, lorsque la valeur exprimée en Pb pour le mélange binaire 1 : 3 moles est 57,60% et 61,40% pour le mélange ternaire 1 : 3 : 3 moles. Le chauffage à première marche de température, indiqué par l'ATD, n'a pas eu de résultats significatifs.

Enfin, la cinétique de la formation du dernier produit (plomb métallique) est representée dans la fig. 6. On peut observer que le plomb métallique se forme en quantités relativement petites, qui ne dépassent la valeur 6,60% pour le mélange binaire 1 : 2,5 moles, chauffé à 180°C.

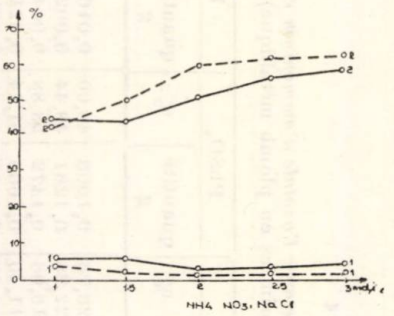


Fig. 5. — Variation du contenu (%) de Pb dans $PbSO_4$, fonction de température, d'azotate d'ammonium et de chlorure de sodium : — mélange binaire : *1* — à 180°C, *2* — à 380°C ; --- mélange ternaire : *1* — à 180°C, *2* — à 380°C.

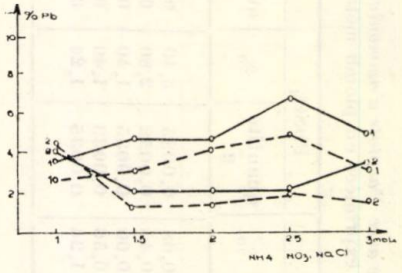


Fig. 6. — Variation du contenu (%) de Pb métallique, fonction de température, d'azotate d'ammonium et de chlorure de sodium : — mélange binaire : *1* — à 180°C, *2* — à 360°C ; --- mélange ternaire : *1* — à 180°C, *2* — à 380°C.

3. Analyse à rayons Röntgen

Les études par voie chimique ont prouvé que la sulfure de plomb, à la suite des traitements aux quelles elle a été soumise, se transforme en une série de composants, (v. les données inscrites dans les tableaux 1...4). Pour confirmer les résultats chimiques on a enregistreé des diagrammes de difraction à un appareil à rayons X TUR-60-M, à anticathode de cuivre, filtre de nickel, à l'aide de la radiation K_α du cuivre. Les paramètres de l'appareil ont été les suivants : 10 mA, 40 kV, le temps d'exposition — 2 heures. On a utilisé la méthode Debye-Scherer.

On a exécuté des röntgenogrammes concernant les mélanges PbS + $+NH_4NO_3$ (1 : 1) et PbS + NH_4NO_3 + NaCl (1 : 1 : 1) qui ent été brûlées jusqu'à la deuxième étape de température indiquée par les thermogrammes, étant ensuite soumis aux analyses mentionnées ci-dessus.

Le choix des épreuves a été fait compte tenant que ces mélanges ont subi le degré de transformation le plus grand.

Les résultats des analyses à rayons X sont donnés dans les tableaux 5 et 6. Ces résultats confirment ceux qui ont été obtenus par voie chimique.

Tableau 5

Résultats des analyses röntgenographiques du mélange $PbS + NH_4NO_3$

Nr.	I	$\frac{d}{n}$ Å			$PbSO_4$		PbO		Pb		PbS		$(NH_4)_2SO_4$	
			I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	8	3,44	10	3,33	2	3,47					9	3,44		
2	9	2,98	10	2,95	10	3,00	7	2,94			10	2,96		
3	3	2,88	7	2,84					9	2,86				
4	3	2,32									2	2,31	3	2,32
5	4	2,27			4	2,27								
6	10	2,11					3	2,27			10	2,09		
7	7	2,07			10	2,06							1	2,05
8	2	1,98			6	1,97	3	1,96			3	1,96	3	1,97
9	2	1,92							3	1,93				
10	5	1,85			2	1,87	8	1,84						
11	10	1,80			5	1,78	8	1,79			9	1,78		
12	7	1,71					10	1,72			8	1,70	2	1,70
13	4	1,67			2	1,67								
14	3	1,61			7	1,61								
15	3	1,57			2	1,57			2	1,58			2	1,56
16	7	1,48			6	1,49	10	1,47	10	1,49	5	1,48	4	1,49
17	5	1,44							5	1,43				
18	2	1,40					2	1,40						
19	8	1,36							1	1,36	6	1,36		
20	10	1,33					1	1,33			10	1,32		
21	2	1,29					8	1,28						
22	1	1,26					7	1,25	4	1,25	1	1,25		
23	2	1,23					6	1,24	4	1,23				
24	9	1,21					8	1,20	4	1,22				
25	5	1,14							10	11,13	7	1,14		
26	2	1,10							10	1,10				
27	3	1,08												
28	5	1,05									3	1,04		

4. Conclusions

À la suite de l'analyse de la cinétique des transformations chimiques subies par la sulfure de plomb, dans les conditions indiquées ci-dessus, on aboutit aux conclusions suivantes:

1. Pedant le traitement de la PbS avec NH_4NO_3 on observe un ralentissement de la réaction de decomposition de celui-ci, semblable à l'action des sels de zinc. Pour cette raison la réaction entre les composants a été retardée jusqu'à la température de 180°C, respectivement 380°C.

Tableau 6

Résultats des analyses röntgenographiques du mélange $PbS + NH_4NO_3 + NaCl$

			$PbSO_4$		$PbCl_2$		PbO		Pb		PbS		NaCl	
	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	5	5,98												
2	6	3,91			6	3,87								
3	6	3,71	2	3,61										
4	2	3,53			10	3,57								
5	1	3,27	8	3,21							3	3,28	2	3,25
6	6	2,90	10	3,00	2	2,90	7	2,94	9	2,86	10	2,96		
7	9	2,77	7	2,75	8	2,76	7	2,74						
8	2	2,43	4	2,40	2	2,43			8	2,48				
9	2	2,36			2	2,37	7	2,37			2	2,31		
10	8	2,10									10	2,09		
11	5	1,99	6	1,97	2	1,98	8	2,00	3	1,93	3	1,96	10	1,99
12	6	1,89	2	1,90							1	1,88		
13	3	1,79	5	1,78			8	1,79			9	1,78	2	1,79
14	7	1,72	5	1,70			10	1,72						
15	8	1,65	2	1,65			9	1,64	4	1,64				
16	5	1,58	2	1,57			2	1,59	2	1,58				
17	1	1,54											1	1,55
18	6	1,48	6	1,49	2	1,47	10	1,47	10	1,49	5	1,48		
19	4	1,45												
20	4	1,38			2	1,38	4	1,37					2	1,39
21	3	1,35					2	1,35	1	1,36	6	1,36		
22	7	1,32					4	1,32			10	1,32		
23	6	1,29											1	1,29
24	2	1,27												
25	5	1,24					6	1,24	4	1,25				
26	7	1,24					8	1,20			8	1,20		
27	4	1,17					4	1,17						
28	6	1,15									7	1,14	10	1,14
29	3	1,13							10	1,13				
30	3	1,12												
31	4	1,09							10	1,10				
32	4	1,07												
33	5	1,04												
34	2	1,12	3	1,12	6	1,12								
35	3	1,11					8	1,10						
36	3	1,10	8	1,09	5	1,09								
37	4	1,07	5	1,06										

2. Le plomb métallique apparaît à toutes les étapes de chauffage et pour tous les mélanges, tant binaires que ternaires. La plus grande valeur obtenue par nous a été de 6,60% Pb, pour un mélange binaire 1 : 2,5 moles, à 180°C.

3. Le degré de transformation de la PbS en d'autre produits a été différent d'un cas à l'autre. Ainsi, pour un mélange binaire $PbS - NH_4NO_3$ chauffé à 180°C, le meilleur rendement de transformation de la PbS a été 21,92%, exprimé en Pb, pour le mélange 1 : 3 moles. Dans ces conditions, le pourcen-

tage de sel soluble de Pb formé a sensiblement diminué. Les mélanges binaires chauffés à 380°C ont atteint un pourcentage de transformation de 90,45%, exprimé en Pb, pour le mélange 1:1,5 moles. Des résultats faibles ont été enregistrés aussi dans le cas des mélanges ternaires $PbS-NH_4NO_3-NaCl$ chauffés à 180°C lorsque le degré de transformation, exprimé en Pb, a été de maximum 16,24%, pour le mélange 1 : 2 : 2 moles. Le meilleur pourcentage de transformation a été atteint dans le cas des mélanges ternaires chauffés à 350°C. Ainsi, pour un mélange de 1:3:3 moles, le degré de transformation, exprimé en Pb, a été de 99,8%.

4. La quantité de sels solubles de Pb est approximativement la même dans les mélanges binaires et dans ceux ternaires. Il y a une différence entre ces mélanges, à savoir, tandis que dans le second cas le degré de transformation de la sulfure de plomb est d'environ 100%, dans le premier cas le degré de transformation est de 90% seulement.

5. On a donné un nouveau schéma d'analyse des composés résultés à la suite de la réaction oxidant-réductrice entre $PbS + NH_4NO_3$ et $PbS + NH_4NO_3 + NaCl$.

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie anorganique

Reçue le 4 janvier 1971

BIBLIOGRAPHIE

1. Hîncu I., Golgoţiu T., Bul. Inst. polit. Iaşi., s. II, XVII (XXI), *3—4*, 1—12 (1971).
2. Rooser W. A., Inami S. H., Wise H., J. Phys .Chem. Ithaca, 67, 1753 (1963).
3. Keenan A. G., Dimitriades B., Trans. Farad. Soc., 47, 1019 (1961).
4. Freeman E.S., Carroll B. B., J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
4. Krössin I., Erzmetall, I, 177 (1948).

CONTRIBUŢIE LA STUDIUL REACŢIILOR ÎN FAZĂ SOLIDĂ A SISTEMELOR $PbS-NH_4NO_3$ şi $PbS-NH_4NO_3-NaCl$
Nota III

(Rezumat)

Se explică modul în care sulfura de plumb se transformă, în prezenţa azotatului de amoniu şi a amestecului azotat de amoniu — clorură de sodiu, la temperaturile indicate de termogramele amestecurilor.

Se constată că este posibil să se transforme în întregime (100%) sulfura de plumb în produşi solubili sau insolubili în apă, atît în cazul unui amestec binar cît şi în cel al unui amestec ternar, la temperaturi relativ joase (380°C).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 66.046.4 ; 546.22

STOICHIOMETRIA PROCESULUI DE PRĂJIRE OXIDANTĂ A PIRITELOR

DE

C. CALISTRU, I. BALASANIAN şi I. GRIGORIU

1. Introducere

Problema principală a stoichiometriei industriale o constituie întocmirea bilanţurilor de masă şi energie. Pentru aceasta este necesară definirea stoichiometrică a masei de reacţie, stabilirea mărimilor capabile să permită descrierea variaţiei chimice a masei de reacţie şi a fiecărei faze, cît şi descrierea variaţiei compoziţiei fazice a masei de reacţie funcţie de compoziţia fazică iniţială şi de variabilele stoichiometrice. Marea majoritate a lucrărilor consacrate stoichiometriei proceselor chimice se referă numai la cele care se desfăşoară într-o masă de reacţie monofazică.

În această lucrare se încearcă stabilirea relaţiilor stoichiometrice într-un proces căruia îi corespunde o masă de reacţie bifazică şi anume în procesul de oxidare a sulfului din pirite la bioxid de sulf. De asemenea se urmăreşte ca relaţiile stabilite să se generalizeze pentru toate procesele care aparţin procesului tip adsorbţie, reacţie, formare şi creştere de germeni.

Relaţiile stoichiometrice, care se folosesc frecvent pentru alcătuirea bilanţului în procesul de prăjire a piritelor, sînt cele date de K. M. Malin [3], [5]. Aceste relaţii s-au obţinut fără o referire directă la metoda cunoscută de calcul stoichiometric şi de aceea nu pot fi generalizate pentru procesul tip menţionat.

2. Stabilirea variabilelor stoichiometrice

Pentru stabilirea variabilelor stoichiometrice se face apel la metoda definirii gradelor de transformare corespunzătoare tuturor proceselor elementare de transformare de masă, care alcătuiesc procesul global considerat [1],[2]. Corespunzător acestei metode se precizează, în primul rînd, ecuaţia caracteristică. Oxidarea sulfului din pirită are loc conform ecuaţiei caracteristice :

(1) $[FeS_2 + A_1'']_s + [O_2 + N_2]_g \rightarrow [SO_2 + O_2 + N_2]_g + [Fe_2O_3 + FeS_2 + A_2'']_s$.

Această ecuație implică următoarele tipuri de procese de transformare de masă : reacții, adsorbție, desorbție și formare de germeni. Toate aceste tipuri de procese elementare au însă loc în stratul de adsorbție și, de aceea, pot fi exprimate practic numai prin unul din ele și anume, prin reacțiile chimice.

Piritele au o compoziție complexă. În general, conțin 30...50% S și 35...45% Fe, iar ca impurități As, Sb, Cd, Mn, Cu, Pb, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2 etc. Deoarece componenta de bază o constituie FeS_2, este firesc ca celelalte combinații să joace un rol secundar la întocmirea bilanțurilor de masă și energie. Cercetările efectuate de E. M. Leapustina [4] au arătat că se poate defini procesul de prăjire oxidantă a piritelor numai prin ecuația :

$$4FeS_2 + 11O_2 \leftrightarrows 8SO_2 + 2Fe_2O_3 . \tag{2}$$

Într-adevăr, această ecuație implică toate transformările din ecuația caracteristică.

Sulful poate fi dozat analitic ca sulf util sau ca sulf total. Acesta din urmă reprezintă conținutul în sulf al piritei, indiferent de forma sub care se găsește — sulfuri sau sulfați. Această mărime se determină experimental, fără referiri la condițiile de desfășurare a procesului și permite definirea gradului de transformare a sulfului total :

$$\eta_{S_t} = \frac{n^0_{S_t} - n_{S_t}}{n^0_{S_t}} = \frac{m^0_{S_t} - m_{S_t}}{m^0_{S_t}} . \tag{3}$$

Mărimile n_{S_t} și m_{S_t} reprezintă numărul de moli și respectiv masa de sulf total netransformat la un moment dat. Valorile acestor mărimi depind de sortul de pirită precum și de condițiile de desfășurare a procesului.

Sulful util reprezintă conținutul în sulf al piritei care în urma procesului de prăjire trece sub formă de SO_2. Corespunzător se poate defini gradul de transformare al sulfului util :

$$\eta_{S_u} = \frac{n^0_{S_u} - n_{S_u}}{n^0_{S_u}} = \frac{m^0_{S_u} - m_{S_u}}{m^0_{S_u}} . \tag{4}$$

Determinarea experimentală a mărimilor care îl definesc necesită referiri la condițiile de desfășurare a procesului. În condițiile atingerii echilibrului, gradul de transformare al sulfului util este întotdeauna egal cu unitatea. Valorile subunitare, în condițiile reale de desfășurare a procesului, caracterizează cinetica procesului.

Cele de mai sus demonstrează că pentru descrierea stoichiometrică este necesar să se cunoască fracția de masă a sulfului util, $\bar{x}^0_{S_u} = m^e_{S_u} / m^0_{[]_s}$ și randamentul în cenușe, $\eta^e_{[]_s} = m^e_{[]_s} / m^0_{[]_s}$. Mărimile $\bar{x}^0_{S_u}$ și $\eta^e_{[]_s}$ sînt mărimi de echilibru și determinarea lor necesită referiri la condițiile de desfășurare a procesului.

La întocmirea ecuațiilor de bilanț vom considera că sulful util se găsește sub forma FeS_2. În aceste condiții, pe baza ecuației (2) se poate scrie :

$$(5)\qquad \eta_{S_u}=\frac{n^0_{S_u}-n_{S_u}}{n^0_{S_u}}=\frac{n^0_{FeS_2}-n_{FeS_2}}{\frac{1}{2}n^0_{S_u}}=\frac{n^0_{O_2}-n_{O_2}}{\frac{11}{8}n^0_{S_u}}=\frac{n_{SO_2}}{n^0_{S_u}}=\frac{n_{Fe_2O_3}}{\frac{1}{4}n^0_{S_u}}$$

sau :

$$(6)\qquad m_{S_u}=\frac{m^0_{S_u}-m^0_{S_u}}{m^0_{S_u}}=\frac{m^0_{FeS_2}-m_{FeS_2}}{\frac{1}{2}\cdot\frac{M_{FeS_2}}{M_S}m^0_{S_u}}=\frac{m^0_{O_2}-m_{O_2}}{\frac{11}{8}\cdot\frac{M_{O_2}}{M_S}m^0_{S_u}}=\frac{m_{SO_2}}{\frac{M_{SO_2}}{M_S}m^0_{S_u}}=\frac{m_{Fe_2O_3}}{\frac{1}{4}\cdot\frac{M_{Fe_2O_3}}{M_S}m^0_{S_u}}.$$

Deoarece $m^0_{S_u}=\bar{x}^0_{S_u}m^0_{[]_s}$ se obțin următoarele ecuații de bilanț care indică compoziția chimică a masei de reacție :

$$(7)\qquad \begin{cases} n_{S_u}=n^0_{S_u}(1-\eta),\\ n_{FeS_2}=n^0_{FeS_2}-\frac{1}{2}n^0_{S_u}\eta,\\ n_{O_2}=n^0_{O_2}-\frac{11}{8}n^0_{S_u}\eta,\\ n_{SO_2}=n^0_{S_u}\eta,\\ n_{Fe_2O_3}=\frac{1}{4}n^0_{S_u}\eta; \end{cases}\qquad (7')\qquad \begin{cases} m_{S_u}=m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta),\\ m_{FeS_2}=m^0_{FeS_2}-\frac{1}{2}m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}\frac{M_{FeS_2}}{M_S}\eta,\\ m_{O_2}=m^0_{O_2}-\frac{11}{8}m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}\frac{M_{O_2}}{M_S}\eta,\\ m_{SO_2}=m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}\frac{M_{SO_2}}{M_S}\eta,\\ m_{Fe_2O_3}=\frac{1}{4}m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}\frac{M_{Fe_2O_3}}{M_S}\eta. \end{cases}$$

3. Relații stoichiometrice referitoare la faza solidă inițială

$$\begin{bmatrix}\text{Cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{fază solidă inițială}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{bisulfură de fier}\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{solid inert}\end{bmatrix}$$

$$(8)\qquad m^0_{[]_s}=m^0_{FeS_2}+m^0_{si}.$$

Din ecuațiile generale de bilanț care indică compoziția chimică se obține :

$$(9)\qquad \begin{cases} m^0_{Fes_2}=\frac{1}{2}m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u}\frac{M_{FeS_2}}{M_S},\\ m^0_{si}=m^0_{[]_s}\left[1-\frac{1}{2}\cdot\frac{M_{FeS_2}}{M_S}\bar{x}^0_{S_u}\right] \end{cases}\quad \text{sau } (9')\quad \begin{cases} m^0_{FeS_2}=1{,}8708\,m^0_{[]_s}\bar{x}^0_{S_u},\\ m^0_{si}=m^0_{[]_s}[1-1{,}8708\bar{x}^0_{S_u}]. \end{cases}$$

4. Relaţii stoichiometrice referitoare la faza solidă finală

$$\begin{bmatrix}\text{Cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{fază solidă}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ FeS_2\ \text{netransformată}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ Fe_2O_3\ \text{format}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{cantitate}\\ \text{de}\\ \text{solid inert}\end{bmatrix},$$

$$m_{[\,]_s} = m_{Fe_2S_2} + m_{Fe_2O_3} + m_{si}, \tag{10}$$

unde m_{FeS_2} şi $m_{Fe_2O_3}$ sînt date de sistemul (7′). Pentru stabilirea expresiei m_{si} trebuie să se ţină seama că elementele considerate inerte consumă oxigen în procesul de prăjire pentru a trece la oxizii sau sulfaţii stabili în condiţiile respective. Deci se poate scrie egalitatea :

$$\begin{bmatrix}\text{Cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{solid inert}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{solid inert iniţial}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{cantitatea de}\\ \text{oxigen necesară formării}\\ \text{de oxizi şi sulfaţi în cenuşe}\end{bmatrix},$$

$$m_{si} = m^0_{si} + m_{[O_2]si}. \tag{11}$$

În condiţiile atingerii echilibrului, FeS_2 trece în întregime în Fe_2O_3. Adunînd la relaţia (11) mărimea $m_{Fe_2O_3}$ dată de ecuaţia (7′) pentru $\eta_{S_u} = 1$ şi $m^0_{[]si}$, din (9′) se obţine :

$$m^e_{[]s} = m_{si} + m^0_{Fe_2O_3} = m^0_{[]s}(1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u}) + m_{[O_2]si},$$

de unde rezultă :

$$m_{[O_2]si} = m^0_{[]s}[\eta^e_{[]s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]. \tag{12}$$

Substituind în ecuaţiile (10) şi (11) se obţin următoarele relaţii stoichiometrice referitoare la faza solidă finală :

$$m_{[]s} = m^0_{[]s}[\eta^e_{[]s} + 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta)], \tag{13}$$

$$\eta_{[]s} = \frac{m^0_{[]s}}{m_{[]s}} = \eta^e_{[]s} + 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta). \tag{14}$$

De asemenea interesează expresia de calcul a gradului de transformare al sulfului util şi compoziţia chimică a fazei solide finale. Folosind relaţiile (7′) şi (13) se obţine :

$$\eta_{\bar{z}_u} = 1 - \frac{\eta^e_{[]s}\,\bar{z}_{S_u}}{\bar{x}^0_{S_u}(1 - 0{,}6261\,\bar{z}_{S_u})}, \tag{15}$$

$$\bar{x}_{FeS_2} = \frac{1{,}8708\,\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta)}{\eta^e_{[]s} + 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta)}, \quad \bar{x}_{Fe_2O_3} = \frac{1{,}2447\,\bar{x}^0_{S_u}\eta}{\eta^e_{[]s} + 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u}(1-\eta)}, \tag{16}$$

unde $\bar{z}_{S_u}$ reprezintă fracţia de masă a sulfului util din cenuşe.

5. Relații stoichiometrice referitoare la faza gazoasă inițială

$$\begin{bmatrix}\text{Cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{aer necesară}\\ \text{procesului}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{aer necesară}\\ \text{arderii } FeS_2\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{aer necesară transformărilor}\\ \text{din inert}\end{bmatrix},$$

$$m^0_{[]_g} = m^{0,1}_{[]_g} + m^{0,2}_{[]_g}. \tag{17}$$

Cantitatea de aer necesară formării compușilor din cenușe se determină pe baza relației (12):

$$m^{0,2}_{[]_g} = m_{[O_2]_{st}} \frac{\rho_a}{y^0_{O_2}\rho_{O_2}} = m^0_{[]_s} \frac{\rho_a}{y^0_{O_2}\rho_{O_2}} [\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\ \bar{x}^0_{S_u})]. \tag{18}$$

Cantitatea de aer necesară arderii FeS_2 depinde de compoziția fazei gazoase finale. De aceea este necesar să se stabilească o relație de legătură între faza gazoasă finală și inițială. Corelarea se stabilește în ipoteza că inertul nu suferă transformări. Pentru $\eta_{S_u} = 1$ se poate scrie $n_{[]_g} = n_{SO_2} + n_{N_2} + n_{O_2}$. Substituind $n_{SO_2} = n_{[]_g} y^1_{SO_2}$, $n_{N_2} = n^0_{N_2}$, $n_{O_2} = n^0_{O_2} - \frac{11}{8} n_{SO_2}$, se obține:

$$\frac{n_{[]_g}}{n^0_{[]_g}} = 1 + 0{,}375\ y^1_{SO_2}. \tag{19}$$

Ecuația (19) împreună cu ecuația $n_{SO_2} = n^0_{S_u}\eta$ conduce la expresia:

$$m^{0,1}_{[]_g} = \frac{M_a}{M_s}\left(\frac{1}{y^1_{SO_2}} + 0{,}375\right) m^0_{[]_s} \bar{x}_{S_u}\eta \tag{20}$$

sau:

$$m^{0,1}_{[]_g} = \left(\frac{0{,}906}{y^1_{SO_2}} + 0{,}340\right) m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u}\eta. \tag{20'}$$

Sumînd ecuațiile (18) și (20') se obține expresia cantității de aer necesară procesului de prăjire:

$$m^0_{[]_g} = \left(\frac{0{,}906}{y^1_{SO_2}} + 0{,}340\right) m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u}\eta + m^0_{[]_s} \frac{\rho_a}{y^0_{O_2}\rho_{O_2}} \left[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\ \bar{x}^0_{S_u})\right], \tag{21}$$

sau în volume:

$$V^0_{[]_g} = \frac{1}{\rho_a}\left(\frac{0{,}906}{y^1_{SO_2}} + 0{,}340\right) m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u}\eta + \frac{m^0_{[]_s}}{y^0_{O_2}\rho_{O_2}} \left[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\ \bar{x}^0_{S_u})\right]. \tag{22}$$

Pentru condiţii normale ecuaţiile (21) şi (22) devin de forma :

$$(21') \qquad m^0_{[]_g} = \left(\frac{0{,}906}{y^1_{SO_2}} + 0{,}340\right) m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u} \eta + 4{,}315\, m^0_{[]_s} [\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261 \bar{x}^0_{S_u})],$$

$$(22') \qquad V^0_{[]_g} = \left(\frac{0{,}700}{y^1_{SO_2}} + 0{,}2625\right) m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u} \eta + 3{,}33 m^0_{[]_s} [\rho^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261 \bar{x}^0_{S_u})].$$

În vederea calculului coeficientului excesului de aer α, definit ca raportul dintre cantitatea de aer folosită practic şi cea stoichiometric necesară, trebuie determinată cantitatea de aer stoichiometric necesară arderii FeS_2. În acest scop se alege drept punct de plecare ecuaţia de bilanţ $n_{O_2} - n^0_{O_2} = -\frac{11}{8} n^0_{S_u} \eta$ şi se impune condiţia $n_{O_2} = 0$. După transformările necesare se obţine, pentru condiţii normale,

$$(23) \qquad V^{0,1}_{[]_g} = 4{,}583\; m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u} \eta_{S_u}$$

iar prin însumare cu relaţia (18) expresia cantităţii de aer stoichiometric necesară :

$$V^{0,st}_{[]_g} = 4{,}583\, m^0_{[]_s} \bar{x}^0_{S_u} \eta + 3{,}33\, m^0_{[]_s} [\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\, \bar{x}^0_{S_u})]$$

precum şi expresia coeficientului excesului de aer :

$$(24) \qquad \alpha = \frac{\left(\frac{0{,}1527}{y^1_{SO_2}} + 0{,}05727\right) + \frac{0{,}786}{\bar{x}^0_{S_u} \eta} [\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\, \bar{x}^0_{S_u})]}{1 + \frac{0{,}786}{\bar{x}^0_{S_u} \eta} [\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\, \bar{x}^0_{S_u})]}.$$

6. Relaţii stoichiometrice referitoare la faza gazoasă finală

$$\begin{bmatrix}\text{Cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{fază gazoasă}\\ \text{finală}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{fază gazoasă de la}\\ \text{prăjirea } FeS_2\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{cantitatea}\\ \text{de}\\ \text{azot corespunzătoare } O_2\\ \text{legat în compuşii din cenuşe}\end{bmatrix},$$

$$(25) \qquad m_{[]_g} = m^1_{[]_g} + m^2_{[]_g}.$$

Din ecuația (18) se obține :

$$m^2_{[]_g} = \frac{y^0_{N_2}\,\rho_{N_2}}{y^0_{O_2}\,\rho_{O_2}}\, m^0_{[]_s}[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]. \tag{26}$$

Pentru stabilirea expresiei lui $m^1_{[]_g}$ se face apel la ecuația (19), obținînd

$$m^1_{[]_g} = V^1_{[]_g}\,\rho_{[]_g} = V^{0,1}_{[]_g}\,\frac{1}{1 + 0{,}375\,y^1_{SO_2}}\,\rho^1_{[]_g},$$

unde $\rho^1_{[]_g} = \rho_{N_2}\,y^1_{N_2} + \rho_{O_2}\,y^1_{O_2} + \rho_{SO_2}\,y^1_{SO_2}$. Fracțiile molare $y^1_{N_2}$ și $y^1_{O_2}$, pentru cazul cînd inertul nu suferă transformări, se pot exprima pe baza ecuațiilor (7) funcție de $y^1_{SO_2}$. Pentru condiții normale se obține $\rho^1_{[]_g} = 1{,}287 + 1{,}45\,y^1_{SO_2}$ și respectiv

$$m^1_{[]_g} = \left(\frac{0{,}901}{y^1_{SO_2}} + 1{,}015\right) m^0_{[]_s}\,\bar{x}^0_{S_u}\,\eta. \tag{27}$$

Sumînd ecuațiile (26 și 27) se obține, pentru condiții normale,

$$m_{[]_g} = \left(\frac{0{,}901}{y^1_{SO_2}} + 1{,}015\right) m^0_{[]_s}\,\bar{x}^0_{S_u}\,\eta + 3{,}293\,m^0_{[]_s}[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})], \tag{28}$$

$$V_{[]_g} = \frac{0{,}700}{y^1_{SO_2}}\, m^0_{[]_s}\,\bar{x}^0_{S_u}\,\eta + 2{,}635\,m^0_{[]_s}[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]. \tag{29}$$

Datorită aerului necesar transformărilor din inert concentrația fazei gazoase va diferi de concentrația rezultată în baza ipotezei că inertul nu suferă transformări, notată prin y^1_i. Concentrațiile reale se vor defini prin următoarele relații :

$$\begin{cases} y_{SO_2} = \dfrac{y^1_{SO_2}}{1 + \dfrac{3{,}764}{\bar{x}^0_{S_u}\,\eta}\,[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]\,y^1_{SO_2}}, \\ y_{O_2} = \dfrac{0{,}21 - 1{,}296\,y^1_{SO_2}}{1 + \dfrac{3{,}764}{\bar{x}^0_{S_u}\,\eta}\,[\eta^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]\,y^1_{SO}}, \\ y_{N_2} = 1 - \dfrac{0{,}21 - 0{,}296\,y^1_{SO_2}}{1 + \dfrac{3{,}764}{\bar{x}^0_{S_u}\,\eta}\,[\rho^e_{[]_s} - (1 - 0{,}6261\,\bar{x}^0_{S_u})]\,y^1_{SO_2}}. \end{cases} \tag{30}$$

7. Concluzii

1. Metoda propusă permite ca pe baza unui volum redus de date experimentale, la scară de laborator, să se poată rezolva simplu și cu exactitate problema stoichiometriei procesului de prăjire oxidantă a piritelor. Pentru aceasta masa de reacție se definește printr-o singură ecuație stoichiometrică independentă și ecuațiile de bilanț se stabilesc ca și cum în sistem ar avea loc numai aceasta. Acestor ecuații li se aduc corecții care țin seama de faptul că procesul este mult mai complex și că în realitate compușii considerați drept inerte în primă aproximație suferă transformări chimice.

2. Verificarea s-a făcut pentru o pirită de compoziție cunoscută. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1, unde se face și o comparație cu ecuațiile indicate de K. M. M a l i n. Se observă că ecuațiile stabilite conduc la erori sub 1%.

Tabelul 1

Rezultate numerice

Mărimea	Valori folosind:				
	calcule stoichiometrice	ecuațiile stabilite	eroare (%)	ecuațiile K. M. M a l i n	eroare (%)
$m_{[]_s}$, [kg]	810,94	811,9	0,118	744,3	8,2
$m^0_{[]_g}$, [kg]	3 529,15	3 531,17	0,0572	3 235,0	10,8
$m_{[]_g}$, [kg]	3 697,87	3 720,53	0,85	3 475,6	8,43
z_{S_u}	0,0103	0,0103	0,0	0,112	8,73
y_{SO_2}	0,1116	0,1111	0,448	0,12	9,58
y_{O_2}	0,0505	0,0506	0,198	0,05448	0,33

Calculele s-au efectuat pentru condițiile: $m^0_{[]_s} = 1\,000$ kg, $\bar{x}^0_{S_u} = 0{,}4185$, $\eta_{S_u} = 0{,}98$ și $y^1_{SO_2} = 0{,}12$.

3. La stabilirea ecuațiilor nu s-a luat în considerație umiditatea piritei și a aerului. Notînd cu $\bar{x}^0_{H_2O}$ fracția de umiditate a piritei, [kg H_2O/kg pirită umedă], și cu $\bar{\bar{x}}^0_{H_2O}$ conținutul de umiditate al aerului, [kg H_2O/kg aer uscat], ecuațiile stabilite anterior capătă forma din tabelul 2.

4. Mărimea $y^1_{SO_2}$ reprezintă concentrația în SO_2 a fazei gazoase finale în ipoteza că inertul nu suferă transformări în timpul procesului de prăjire. În aceste condiții expresia coeficientului excesului de aer are forma:

$$\alpha^1 = \frac{0{,}1527}{y^1_{SO_2}} + 0{,}05727,$$

iar $y^1_{SO_2}$ poate lua valoarea maximă de 0,1609.

Tabelul 2

Ecuațiile algebrice de bilanț de masă

	Ecuații referitoare la faza solidă	Ecuații referitoare la faza gazoasă
Intrare	$m^{0*}_{[\,]_s} = m^0_{[\,]_s} + m^0_{[H_2O]_s}$ $m^0_{[\,]_s} = \left(1 - \bar{x}^0_{H_2O}\right) m^{0*}_{[\,]_s} = m^0_{FeS_2} + m^0_{si}$ $m^0_{[H_2O]_s} = \bar{x}^0_{H_2O}\, m^{0*}_{[\,]_s}$ $m^0_{FeS_2} = 1{,}8708\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right] m^{0*}_{[\,]_s}\, \bar{x}^{0*}_{S_u}$ $m^0_{si} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left[\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 1{,}8708\, \bar{x}^{0*}_{S_u}\right]$ $\bar{x}^{0*}_{S_u} = \frac{\bar{x}^0_{S_u}}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}}$	$m^{0*}_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} + m^0_{[H_2O]_g}$ $m^*_{[\,]_g} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left\{\left(\frac{0{,}906}{y^1_{SO_2}} + 0{,}340\right)\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta + 4{,}315\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]\right\}$ $V^0_{[\,]_g} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left\{\left(\frac{0{,}700}{y^1_{SO_2}} + 0{,}2625\right)\bar{x}^{0*}_{[\,]S_u}\eta + 3{,}33\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]\right\}$ $m^0_{[H_2O]_g} = \bar{\bar{x}}^0_{H_2O}\, m^0_{[\,]_g}$; $V^0_{[H_2O]_g} = 1{,}244\,\bar{\bar{x}}^0_{H_2O}\, m^0_{[\,]_g}$; $\bar{\bar{x}}^0_{H_2O} = 0{,}622\,\frac{\varphi\, p^S_{H_2O}}{P - p\varphi^S_{H_2O}}$ $\alpha = \frac{\left(\frac{0{,}1524}{y^1_{SO_2}} + 0{,}05727\right) + 0{,}786\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]}{1 + \frac{0{,}786}{\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta}\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]}$
Ieșire	$m^*_{[\,]_s} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} + 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)\right]$ $\eta^*_{[\,]_s} = \left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} + 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)\right]$ $\eta = 1 - \frac{\eta^{e*}\bar{z}_{S_u}}{\bar{x}^{0*}_{S_u}\left[1 - 0{,}6261\,\bar{z}_{S_u}\right]}$ $\bar{x}_{FeS_2} = \frac{1{,}8708\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)}{\eta^{e*}_{[\,]_s} + 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)}$ $\bar{x}_{Fe_2O_3} = \frac{1{,}2447\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)}{\eta^{e*}_{[\,]_s} + 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}(1 - \eta)}$ $\eta^{e*}_{[\,]_s} = \frac{\eta^e_{[\,]_s}}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}}$	$m^*_{[\,]_g} = m_{[\,]_g} + m_{[H_2O]_g}$ $m_{[\,]_g} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left\{\left(\frac{0{,}901}{y^1_{SO_2}} + 1{,}015\right)\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta + 3{,}293\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]\right\}$ $V_{[\,]_g} = m^{0*}_{[\,]_s}\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left\{\frac{0{,}700}{y^1_{SO_2}}\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta + 2{,}635\left[\eta^{e*}_{[\,]_s} - \left(\frac{1}{1 + \bar{x}^0_{H_2O}} - 0{,}6261\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\right)\right]\right\}$ $m_{[H_2O]_g} = m^0_{[H_2O]_s} + m^0_{[H_2O]_g} = \bar{x}^0_{H_2O}\, m^{0*}_{[\,]_s} + \bar{\bar{x}}^0_{H_2O}\, m^0_{[\,]_g}$ $V_{[H_2O]_g} = 1{,}244\, m_{[H_2O]_g}$; $V^*_{[\,]_g} = V_{[\,]_g} + V_{[H_2O]_g}$ $y^*_{SO_2} = \frac{V_{SO_2}}{V^*_{[\,]_g}} = \frac{0{,}700\, m^{0*}_{[\,]_s}\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]}{V^*_{[\,]_g}}$ $y^*_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V^*_{[\,]_g}} = \frac{0{,}700\, m^{0*}_{[\,]_s}\,\bar{x}^{0*}_{S_u}\eta\left[1 - \left(\bar{x}^0_{H_2O}\right)^2\right]\left(\frac{0{,}21}{y^1_{SO_2}} - 1{,}296\right)}{V^*_{[\,]_g}}$ $y^*_{H_2O} = \frac{V_{[H_2O]_g}}{V^*_{[\,]_g}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{[\,]_g}}{V_{[H_2O]_g}}}$; $y^*_{N_2} = 1 - y^*_{SO_2} - y^*_{O_2} - y^*_{H_2O}$

Notații

$n^0_{A_i}$ — număr de moli de reactanți,

$n_{A''_i}$ — număr de moli de inerte,

$n_{A'_i}$ — număr de moli de produse de reacție,

A_i — reactanți,

A''_i — inerte,

A'_i — produse de reacție,

$\overline{x}^0_{S_u}$ — fracția de masă a sulfului util din pirita uscată, [kg S/kg pirită uscată],

$\eta^e_{[]_s}$ — randamentul de echilibru în cenușe, referitor la piatra uscată,

$\eta_{[]_s}$ — randamentul cinetic în cenușe,

y^1_i — fracția molară a componentelor fazei gazoase finale în ipoteza că inertu nu suferă transformări,

y_i — fracția molară a componentelor fazei gazoase finale cînd se iau în considerație și transformările inertelor,

* — mărimile cu asterisc reprezintă ecuațiile de bilanț pentru care s-a luat în considerație umiditatea piritei și a aerului.

Primită la 10 decembrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C. ș.a., *Inginerie chimică.* Vol. I. *Ingineria proceselor chimice.* CDICP, 1970.
2. Calistru C. ș.a., *Inginerie chimică.* Vol. II. *Tehnologii concrete.* Cap. 10. *Tehnologia acidului sulfuric,* CDICP, 1971.
3. Malin K. M. ș.a., *Tehnologia acidului sulfuric,* (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1953.
4. Леапустина Е. М., *К вопросу о составлении теплого баланса процесса обжига флотационного колчегана.* Тр. Уральского научно-исслед. хим. инст. Вып. *I,* Госхимиздат, М., 1954.
5. * * * *Справочник сернокислотчика.* Госхимиздат, М., 1954.
6 Groșev A. P., *Analiza tehnică,* (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1955.

THE STOICHIOMETRY OF PROCESS OF OXIDANT ROASTING OF PYRITES

(Summary)

This method allows as beside a sole volume of data obtained in laboratory, can solve artless and with a great exactness the problem of the stoichiometry of the process of oxidant roasting of pyrites.

For this reason the of reactions is precise by a single independent stoichiometrical equation and equations of balance are estimated as if in system woul ! occur only this.

To these equations we bring corrections which take something into consideration in the fact that the process is good deal complex and in reality the compounds considered inerts in the first approximation suffer chemical transformations.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

Z.C. 620.193.2

UNELE ASPECTE ALE FENOMENULUI DE COROZIUNE ÎN SISTEMELE DE RĂCIRE CU APĂ

DE

ŞT. IVĂŞCANU, OVIDIU GEORGESCU şi AURICA VLAD

1. Introducere

Coroziunea provocată de apele de răcire în instalaţiile industriale constituie o problemă esenţială care poate influenţa direct realizarea unui proces tehnologic.

Se cunosc trei posibilităţi de răcire a agregatelor şi utilajelor industriale : prin sistem deschis, semideschis şi închis.

Majoritatea întreprinderilor folosesc sisteme deschise pentru răcirea apei. În acest scop apa se încălzeşte în schimbătoarele de căldură, este pompată la turnurile de răcire, unde în contact cu aerul, în urma unei evaporări parţiale, se răceşte şi apoi se reintroduce în sistem, iar apa evaporată este înlocuită cu apă proaspătă.

Cunoaşterea caracteristicilor fizico-chimice şi biologice ale apelor de răcire este necesară în scopul înţelegerii mecanismului precum şi a formelor de coroziune provocate în instalaţiile metalice.

Apele naturale sînt medii complexe, din punct de vedere chimic [1]. În compoziţia acestora se găsesc cationi ca : H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} şi anioni cum sînt : OH^-, HCO_3^{2-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-.

În literatură [2] este prezentată, în baza experimentelor, ordinea agresivităţii anionilor în apă sărată la 25°C (potenţial — concentraţie) şi anume (fig. 1):

nitrat < clor < sulfat < tiosulfat < carbonat.

Principalele gaze prezente în apă şi care contribuie la dezvoltarea proceselor de coroziune sînt : oxigenul, bioxidul de carbon, azotul, hidrogenul sulfurat, amoniacul etc.

În circuitul pe care îl parcurge, compoziţia ionică a apei se schimbă si este desigur util să se cunoască caracterul acestor modificări.

O cercetare completă a caracteristicilor apei utilizate, plecînd de la sursă (în diferite puncte ale circuitului de distribuţie) poate preciza în ce măsură coroziunea în instalaţie se datoreşte apei de răcire şi care ar fi tratamentul necesar corespunzător.

În condiţiile de funcţionare ale sistemelor de răcire există încă o serie de factori care influenţează coroziunea metalului în contact cu apa şi anume : pH-ul, variaţiile de temperatură şi frecvenţa lor, contactul diferitelor metale între ele, viteza de circulaţie a apei, frecvenţa depunerilor, a algelor şi microorganismelor etc.

În literatură sînt prezentate corelaţiile vitezei de coroziune funcţie de temperatură, concentraţia de săruri şi pH-ul apei [3].

În fig. 2 este reprezentată influenţa temperaturii asupra coroziunii metalului. Într-un sistem deschis coroziunea fierului creşte de circa 1,5 ori pentru fiecare 10°C. Ea atinge maximum la temperatura de 60°...80°C.

Corelaţia dintre concentraţia de săruri şi viteza de coroziune este reprezentată în fig. 3. Soluţiile de săruri neutre nu au efect protector. Odată cu creşterea concentraţiei lor, creşte viteza de coroziune pînă la o valoare critică. O nouă creştere a concentraţiei lor diminuează viteza de coroziune, deoarece scade solubilitatea oxigenului în soluţia de sare.

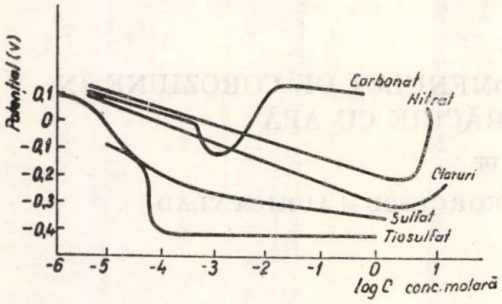


Fig. 1

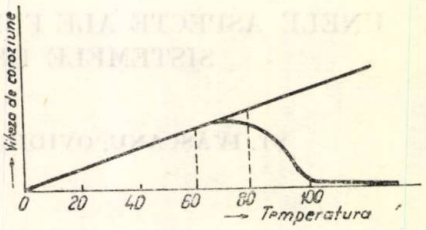


Fig. 2

În fig. 4 este redată corelaţia dintre pH şi viteza de coroziune a metalului, în condiţii de staţionare şi de circulaţie a apei.

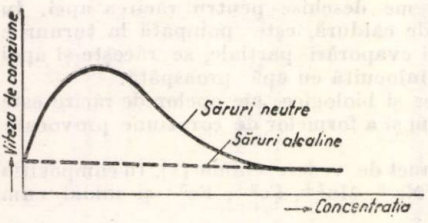


Fig. 3

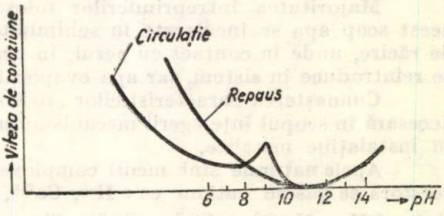


Fig. 4

Distrugerea metalului în apă are loc în urma unor procese de electrod.

Suprafaţa fierului — metalul cel mai utilizat în instalaţii de apă — este acoperită cu un strat subţire de oxizi. Dacă acest strat este întrerupt într-un loc se poate forma un element galvanic, stratul de oxid intact formînd catodul, iar locul deteriorat — suprafaţa liberă a metalului — anodul.

Reacţia anodică este :

$$(1) \qquad Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-},$$

iar reacţiile catodice :

a) datorită oxigenului dizolvat :

$$(2) \qquad 2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-},$$

În fig. 2 este reprezentată influenţa temperaturii asupra coroziunii metalului. Într-un sistem deschis coroziunea fierului creşte de circa 1,5 ori pentru fiecare 10°C. Ea atinge maximum la temperatura de 60°...80°C.

Corelaţia dintre concentraţia de săruri şi viteza de coroziune este reprezentată în fig. 3. Soluţiile de săruri neutre nu au efect protector. Odată cu creşterea concentraţiei lor, creşte viteza de coroziune pînă la o valoare critică. O nouă creştere a concentraţiei lor diminuează viteza de coroziune, deoarece scade solubilitatea oxigenului în soluţia de sare.

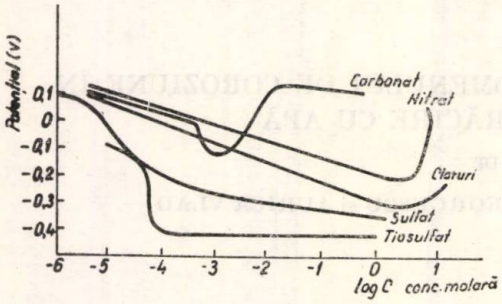


Fig. 1

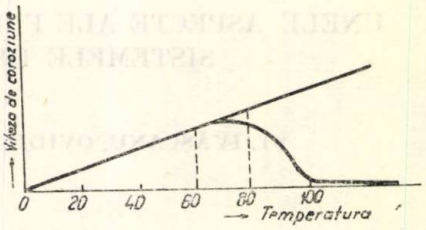


Fig. 2

În fig. 4 este redată corelaţia dintre pH şi viteza de coroziune a metalului, în condiţii de staţionare şi de circulaţie a apei.

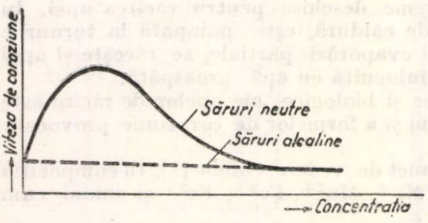


Fig. 3

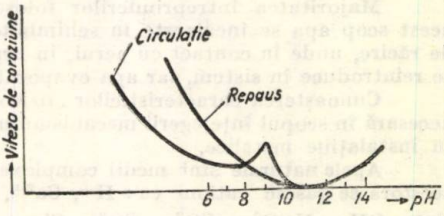


Fig. 4

Distrugerea metalului în apă are loc în urma unor procese de electrod.

Suprafaţa fierului — metalul cel mai utilizat în instalaţii de apă — este acoperită cu un strat subţire de oxizi. Dacă acest strat este întrerupt într-un loc se poate forma un element galvanic, stratul de oxid intact formînd catodul, iar locul deteriorat — suprafaţa liberă a metalului — anodul.

Reacţia anodică este :

$$(1) \qquad Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-},$$

iar reacţiile catodice :

a) datorită oxigenului dizolvat :

$$(2) \qquad 2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-},$$

b) datorită hidrogenului :

(3) $$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

Ca proces secundar ionii de fier reacționează cu OH^- formînd hidroxid de fier, care în prezența oxigenului este stabil. La temperaturi mai mari acesta se descompune, astfel că la 200°C se obține magnetita :

(4) $$3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2,$$

(5) $$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{200°C} Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Determinările experimentale, efectuate atît pe instalația pilot cît și în instalația industrială, urmăresc stabilirea condițiilor de coroziune a instalațiilor de răcire în condițiile unei ape de răcire frecvent utilizată precum și posibilitățile de protecție anticorozivă.

2. Partea experimentală

Factorii care acționează asupra desfășurării fenomenelor de coroziune și de depunere, în condițiile de exploatare a circuitelor de răcire cu apă, sînt foarte diferiți, fiind caracteristici fiecărei instalații industriale. În această situație problemele de coroziune sînt legate de specificul acesteia.

Aprecierea diferiților factori care influențează viteza de coroziune a metalului în apă s-a făcut: a) pe baza analizelor fizico-chimice a apei care circulă prin sistem, b) prin analiza depunerilor de pe suprafața schimbătoarelor de căldură, c) prin urmărirea în timp a vitezelor de coroziune a epruvetelor metalice confecționate din oțel-carbon imersate direct în apa de reciclu a sistemului industrial de răcire și observarea comportării, în exploatare, a acestora din urmă.

Factorii enumerați mai sus s-au urmărit într-un sistem industrial, în care apa este tratată cu schimbători de ioni.

În diferite perioade ale anului s-au determinat următoarele caracteristici fizico-chimice ale apei brute, a apei dedurizate și a apei de la turnuri: pH-ul, duritatea totală (°G), conținutul în cloruri (mg/l), conținutul în silicați (SiO_3^{2-} mg/l), substanțe organice (mg $KMnO_4$/l), CO_2 liber și bicarbonații, care sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici fizico-chimice

	pH	Conductibilitate	Duritate °G	Cloruri Cl^- mg/l	Substanțe organice mg $KMnO_4$/l	SiO_3^- mg/l	CO_2 liber	Bicarbonați mg/l
Apă brută	6,8...7,3	255...860	20...28	103,5...125	6,9...18	4...6	5...70	340...396
Apă dedurizată	6,8...7,4	226...1068	0...2,0	110...132	12,8...11,3	1,2...10	1,6...41	283..369
Apă turnuri	7,1...8,2 7,6...8,4	316...1162	1,5...2,5	110...243	3,8...19	2,3...8	0...80	230...457

Concentraţia apei în oxigen dizolvat, în diferite puncte din sistem şi la turnuri are valorile următoare :

apă brută . . . . . 2,9 mg/l,
apă dedurizată . . . . . 5,9 mg/l,
apă intrare turn . . . . . 5,6 mg/l,
apă ieşire turn . . . . . 7,0 mg/l.

Sărurile dizolvate în apă (bicarbonaţi, cloruri, sulfaţi) îi modifică pH-ul şi conductibilitatea electrolitică, ceea ce intensifică reacţiile de electrod [4]. Datorită evaporării apei de la turnurile de răcire se produce o concentrare a sărurilor dizolvate, ceea ce determină scăderea solubilităţii oxigenului în apă.

Ionii Cl^- şi SO_4^{2-} au un efect direct asupra vitezei de coroziune; aceştia pot preveni sau interfera formarea peliculelor protectoare pe suprafaţa metalului [5].

O concentraţie mai mare decît 400 mg/l SO_4^{2-} determină o creştere a vitezei de coroziune ; mai mult, pe suprafaţa eşantioanelor se formează cavităţi de coroziune. Modul de acţiune al ionilor SO_4^{2-} trebuie îmbinat cu cel al celorlalţi factori menţionaţi.

Analiza chimică a crustelor depuse pe suprafaţa a două schimbătoare de căldură, dintre care unul din oţel carbon (*a*) iar celălalt din oţel (*b*) emailat, este redată în tabelul 2.

Tabelul 2

Analiza chimică a crustelor

Crusta depusă pe supraf. schimb.	Mn %	Cu %	Mg %	Al %	Pb %	Fe %	Ca %	Na %	Cl^- %	SO_4^{2-} %	SiO_2 %
a	0,64	0,189	0,25	0,31	5,18	57,4	0,09	0,06	0,23	0,45	2,23
b	0,50	0,128	1,29	2,3	—	0,59	37,1	0,073	—	—	1,84

Depunerile observate pe schimbătoarele de căldură confecţionate din oţel carbon au culoarea brun roşcat, specifică hidroxizilor de fier, pe cînd constituienţii principali ai depunerilor de pe schimbătorul emailat sînt carbonaţi, în special de calciu.

De asemenea, s-a găsit în compoziţia crustelor şi SiO_2.

Viteza de circulaţie a apei poate influenţa în mod direct procesul de coroziune. Pe o instalaţie pilot de laborator, impunînd viteze variabile de circulaţie a apei de răcire, s-a constatat, la apa dedurizată cu caracteristicile menţionate în tabelul 1, că la viteze mai mici decît 0,5 m/s are loc formarea

depunerilor. În schimb mărind viteza peste 1,3 m/s stratul depus este mult mai subțire iar indicele de penetrație se mărește, ajungînd pînă la 0,8 mm/an (la $t = 32°C$ și $\tau = 30$ zile). Acest fapt se datorește, probabil, posibilităților mai mari de acces ale oxigenului în sistem. Viteze mai mari ale apei de recirculare produc eroziuni, în special la profilele curbate. Coroziunea este amplificată prin neefectuarea purjei la timp, care are ca urmare mărirea concentrației de săruri, și eventual de prezența silicaților insolubili în apă.

Din datele obținute rezultă că aprecierea agresivității apei în ceea ce privește conținutul de săruri și gaze dizolvate, pH-ul și temperatura, sînt suficiente pentru elucidarea problemelor de coroziune și depuneri în sistemul de apă.

Pentru urmărirea altor factori în afara celor menționați, care ar putea influența coroziunea, s-a determinat viteza de coroziune a eșantioanelor metalice confecționate din oțel carbon, fixate direct în diferite puncte ale sistemului.

Modelul de montare a eșantioanelor în schimbătorul de căldură este prezentat în fig. 5.

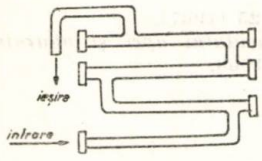


Fig. 5

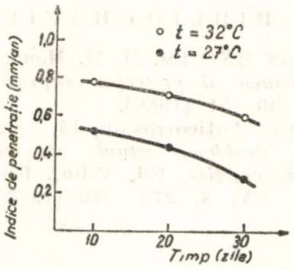


Fig. 6

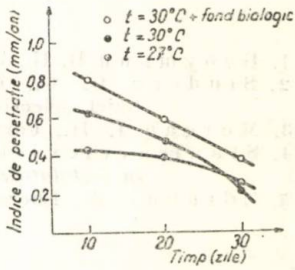


Fig. 7

Fig. 6 prezintă variația indicelui de penetrație a eșantioanelor montate în bazinul turnului (exprimat în mm/an) cu timpul de imersie.

După cum se observă viteza de coroziune scade cu timpul și crește cu temperatura. Astfel, la 27°C, după 10 zile, $p = 0{,}4172$ mm/an, iar după 30 zile scade la $p = 0{,}3005$ mm/an. La $t = 32°C$, după același interval de timp, viteza de coroziune scade de la $p = 1{,}021$ mm/an la $p = 0{,}642$ mm/an.

În fig. 7 este prezentată variația indicelui de penetrație a eșantioanelor montate pe circuitul de apă, la ieșirea din patru schimbătoare de căldură, cu timpul de imersie.

Condițiile fiind mai severe (circulația apei mai intensă și fond biologic) s-au înregistrat valori mai mari ale vitezei de coroziune.

Din această diagramă se constată că viteza de coroziune scade cu creșterea duratei de imersie și crește cu mărirea temperaturii. De asemenea, creșterea temperaturii, completată cu apariția fondului biologic, conduce la creșterea semnificativă a vitezei de coroziune.

Constatările făcute cu ocazia reviziilor anuale confirmă determinările experimentale de laborator.

3. Concluzii

În urma cercetărilor efectuate se ajunge la concluzia că apa dedurizată prin schimbătorii de ioni, conform condițiilor calitative prezentate în tabelul 1, și utilizată ca apă de răcire în circuit deschis, este un mediu agresiv care produce fenomene de coroziuni și depuneri, micșorînd perioada de serviciu a utilajelor în instalații.

Pe baza acestei observații considerăm că ar fi necesară fie folosirea unor schimbătoare de căldură confecționate din oțel inoxidabil sau oțeluri obișnuite dar emailate, fie tratarea apei cu inhibitori de coroziune.

În prezent se fac testări în fază-pilot pentru stabilirea metodei celei mai eficace.

Primită la 23 decembrie 1972

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Бабушкин В. И., Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, *5*, 539—612 (1965).
2. Sindery G. G., *Coroziunea și protecția suprafețelor*, (trad. din l. engleză). Caiet selectiv, *7*, 39—51 (1960).
3. Morgan I. H., Corrosion et Anticorrosion, **15**, *1*, 24—25 (1967).
4. Stanisavelevici L., *Probleme actuale ale tratamentului apei și aburului în instalațiile termoenergetice*. Ed. Tehn., Buc., 1968.
5. Zdrahal M., Energetica, XV, *6*, 275—279 (1967).

ÜBER DEN KORROSIONSPROZESS DES METALLISCHEN KÜHLWASSERSYSTEME

(Zusammenfassung)

Das enthärtene Wasser durch Ionenaustauscher kann als Kühlmittel für die metallischen Kühlwassersysteme benützt zu sein. Dieses Wasser ist auch ein Korrosionsmittel, weil sie die Lebensdauer der Wärmeaustauscher durch Krustenbildung und Korrosion verringt.

Die Bemerkungen und verschiedene Versuche zeigen, daß ein Wärmeaustauscher aus Korrosionsbeständigerstahl, oder ein emailierter Wärmeaustauscher benützt müssen. Es gibt noch eine Möglichkeit, um die Wasseraufbereitung die Inhibitor anzuwenden.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

D.C. 66.046; 546.264

MACROKINETICS OF $NaHCO_3$ THERMICAL DECOMPOSITION

III. THE INFLUENCE OF CO_2 CONTENT IN GAZEOUS PHASE ON THE PROCESS RATE

BY

LIVIA IFRIM and C. CALISTRU

1. Introduction

In the previous papers [1], [2] we have exposed the main conclusions concerning the macrokinetical and mathematical modelling of this process, carried out at low temperatures and in the presence of air.

Further on, in this paper were presented the results obtained during the researches which had in view to render evident the importance of CO_2 content in gaseous phase on the overall process rate. These data are ment to complete the sumary information found, concerning the given problem, in literature [3] ... [6].

2. Experiments

The experimental researches were achieved in the same laboratory installation which was, in detail described, in a previous paper [1]. The dimensions of the experimental reactor were maintained the same as well as, the geometry of the layer of granules.

The solid was formed by $NaHCO_3$ p. a. with the dimensions $0.1 < d_p < 0.2$ mm ($r_m = 0.0750$ mm).

The experiments were effectuated in isothermal conditions, between the interval of temperature of 100°...160°C, air or pure CO_2 were used as a carring agent. The travelling velocity of the gaseous phase over the solid material layer was the same in all experiments, it means 0.157 m/s (400 l/h). This value of the circulation of gazeous phase was determined by separate experiments in which there were established the conditions of accomplishement and maintenance of a stationary thermical condition during the experiments.

Underlining this aspect, we had in view the fact that, carring on the experiments in a discontinuous regime at high temperature, the problem of achievement in a very short time the stationary thermical regime appears as a necessity of first order to obtain correct and reproductible data.

On the basis of experimental data were represented the kinetic curves conversion $\eta_{NaHCO_3}[\%] - \tau[min]$. In Fig. 1. were presented the kinetic curves obtained to the decomposition of $NaHCO_3$ in the presence of air and in Fig. 2 the kinetic curves in the pure CO_2 presence.

Fig. 3 contains the comparative results.

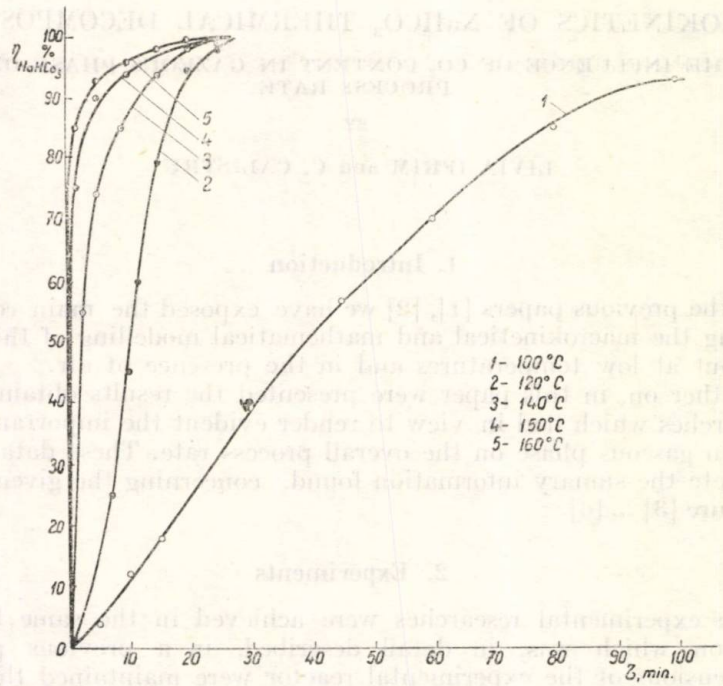


Fig. 1. — The diagram transforming degree $\eta_{NaHCO_3}[\%]$ — time [min]; decomposition in the presence of air.

3. Analysis

The above presented results leads us to detached a specifical influence of the gaseous phase composition on the overall rate of process. So that, if at low temperatures the decomposition of $NaHCO_3$ in pure CO_2 was achieved with far smaller rates, in comparison with those obtained in the presence of air, with temperature increasing, the influence of CO_2 content in gaseous phase becomed less important. Finally at temperature of 160°C were obtained the same rates of decomposition in both cases.

This result has a particular importance for the macrokinetical and mathematical modelling of the process, because it shows the conditions in which the thermical decomposition takes place as a direct or a irreversible reaction (we suppose that the resulted in reaction water vapors, being in an equimolecular ratio with CO_2, would have an identical influence).

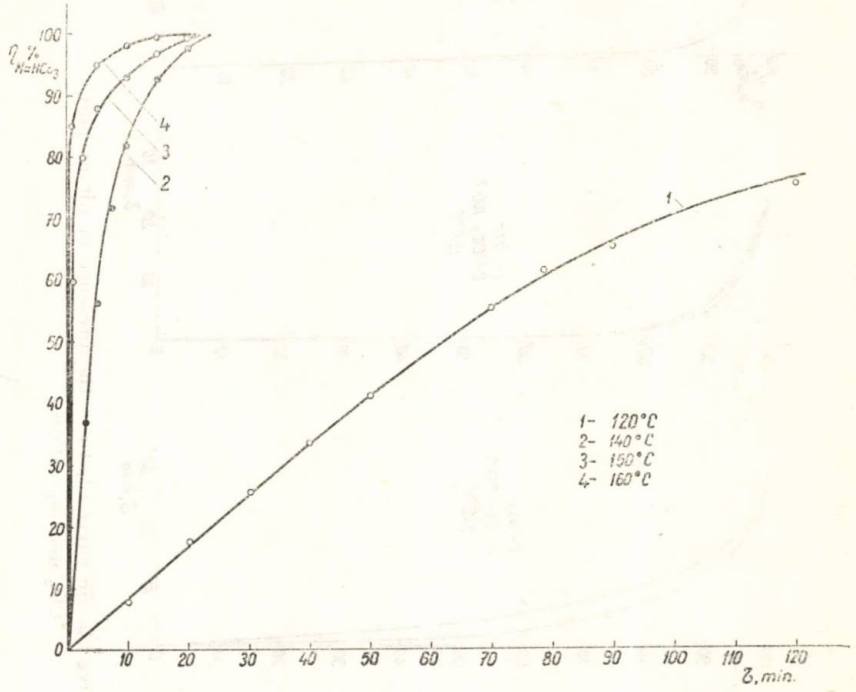


Fig. 2. — The diagram transforming degree η_{NaHCO_3} [%] — time [min]; decomposition in the presence of pure CO_2.

Table 1

The Values of Apparent Activation Energy

η_{NaHCO_3}	E cal. mole^{-1}	
	Thermical decomposition of $NaHCO_3$ in air	Thermical decomposition of $NaHCO_3$ in pure CO_2
0.5	15 400	22 800
0.7	12 500	20 900
0.9	8 100	13 800

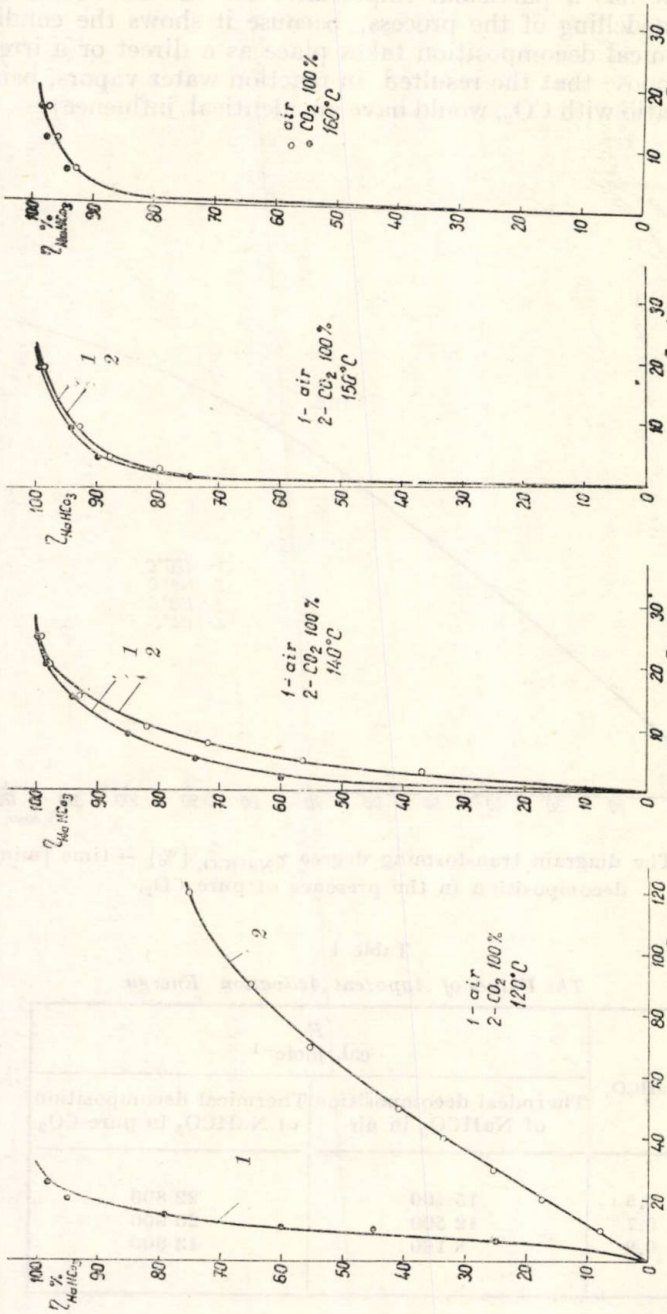


Fig. 3. — Comparative kinetic curves both in the presence of air or pure CO_2 decomposition.

Further on, we passed to the dermination of apparent energy of activation values, after the known methods [7], [8].

The results of the experimental data processing are presented in Figs. 4, 5 and Table 1.

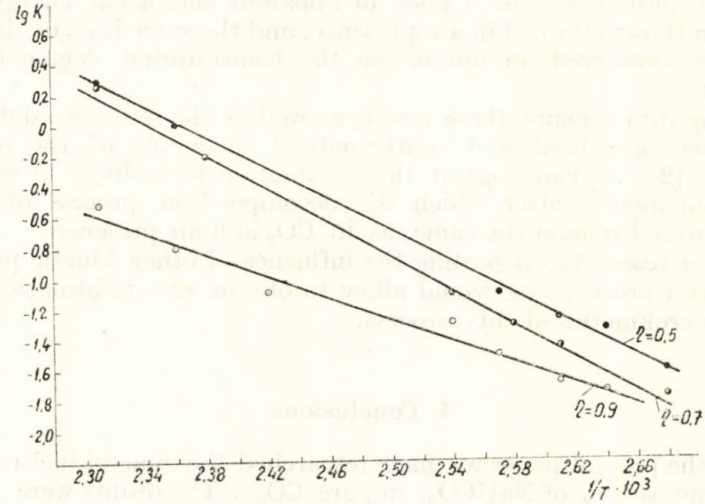


Fig. 4. — Arrhenius plots for thermical decomposition in air.

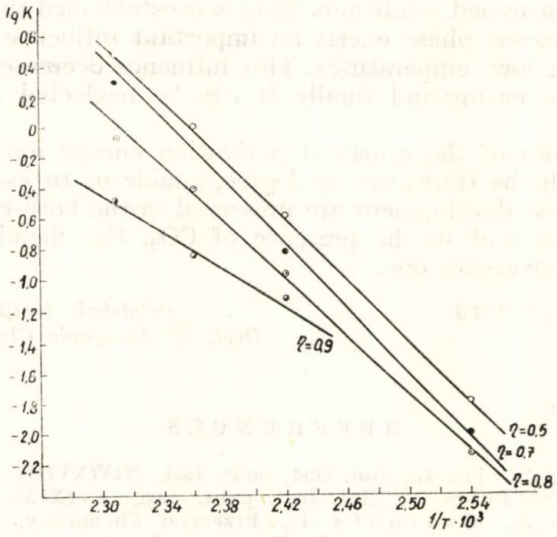


Fig. 5. — Arrhenius plots for thermical decomposition in pure CO_2.

It was observed that in the two mentioned cases, we obtained, right lines in diagrames $\log K - 1/T$, the slops and respectively the values of apparent activation energy being different, function of the decomposition conditions achievement and the transforming degree.

It is also observed that, in the case of thermical decomposition of $NaHCO_3$ in pure CO_2, the values of apparent activation energy are far greater than those obtained in air presence, and the same laws of diminution of this were preserved on proportion the transforming degree increased, in both cases.

Taking into account these result, as well as the previous data concerning the macrokinetical and mathematical modelling of the mentioned process [1], [2], we can suggest the assumption according to which the macrokinetic models after which the decomposition process of $NaHCO_3$ took place would remain the same, as in CO_2 and air presence.

Further researches regarding the influence of other kinetic parameters on the overall process rate would allow to obtain new information concerning the macrokinetics of this process.

4. Conclusions

1. In the present paper we have researched the macrokinetics of thermical decomposition of $NaHCO_3$, in pure CO_2 . The results were compared with those obtained in air presence decomposition. The temperature was between 100°...160°C, the dimension of granules were $0.10 < d_p < 0.20$ mm, and the circulation velocity of gaseous phase 0.157 m/s.

2. In the researched conditions there was established that the presence of CO_2 in the gaseous phase exerts an important influence on the overall rate of process at low temperatures. This influence decreases in proportion of temperature increasing and finally it can be neglected at temperature $\geqslant 160$°C.

3. The values of the apparent activation energy and the variation sense of this with the transforming degree, enable us to estimate that the same of the process development are preserved in the both cases. The main difference appears that in the presence of CO_2, the chemical reaction is carried out as a reversible one.

Received, February 15, 1973

Polytehnic Institute, Jassy,
Dept. of Anorganic Chemical Technology

REFERENCES

1. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, XIV(XVIII), *3—4*, 209 (1968).
2. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV(XIX), *3—4*, 25 (1969).
3. Ciborowski J., Czarnota T., Przemysl Chemiczny, **42**, *3*, 150 (1963).
4. Ciborowski J., Czarnota T., Przemysl Chemiczny, **41**, *4—5*, 238 (1963).

5. Ciborowski J., Czarnota T., Przemysl Chemiczny, 42, *6*, 313 (1963).
6. Искин И. П., Дубили Е. С., ЖПХ, **XLI**, *1*, 42 (1968).
7. Malin K. M., *Tehnologia acidului sulfuric*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1953.
8. Calistru C. a. o., *Ingineria chimică*. Vol. I, *Ingineria proceselor chimice*. CDICP, Buc., 1970.

MACROCINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A $NaHCO_3$
III. Influența compoziției fazei gazoase asupra vitezei procesului

(Rezumat)

Datele obținute în cadrul lucrării urmăresc să completeze informațiile sumare conținute în literatura de specialitate cu privire la problema enunțată. Pe baza acestora se indică posibilitățile de modelare a procesului de descompunere a $NaHCO_3$ atunci cînd descompunerea se realizează în prezența CO_2 pur.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secția II
CHIMIE

C. Z. 620.193.56

CU PRIVIRE LA ACȚIUNEA COROZIVĂ A ACIDULUI SULFURIC DILUAT REZIDUAL PROVENIT DE LA FABRICAREA DETERGENȚILOR

DE

ȘT. IVĂȘCANU, OVIDIU GEORGESCU și P. IONESCU

1. Introducere

În fabricația detergenților de tip „Dero", ca urmare a procesului de alchilare al olefinelor cu substanțe aromate din benzina de cracare termică în prezența acidului sulfuric concentrat (96...98%) și al sulfonării alchilatului cu oleum (20%), rezultă ca produs rezidual acid sulfuric diluat cu un anumit conținut în substanțe organice. Concentrația acidului sulfuric rezidual variază între 50 și 60% iar substanțele organice care reprezintă acizi benzen-sulfonici, sulfone, monoalchil sulfat, dialchil sulfat etc. se găsesc în proporții reduse, cuprinse între 0,2 și 1%.

O serie de observații atestă caracterul agresiv al acestui acid rezidual, fenomene de coroziune menifestîndu-se atît la utilajele de vehiculare și depozitare cît și la cele utilizate la transport.

Pentru a mări durata de serviciu a utilajelor menționate este necesară cunoașterea comportării la coroziune a diferitelor materiale de construcție în acest acid. În acest sens, lucrarea de față reprezintă o serie de cercetări privind gradul de coroziune a principalelor materiale metalice de construcție iar rezultatele obținute au permis aplicarea unor metode de protecție care s-au dovedit, pînă în prezent, eficiente.

Cu privire la modul de acțiune al substanțelor organice prezente în acidul sulfuric rezidual este destul de greu de făcut precizări datorită atît complexității acestor substanțe cît și influențelor reciproce, care pot anula caracterul stimulator al unora sau cel de inhibare al altora [1].

2. Partea experimentală

Pentru stabilirea vitezelor de coroziune s-a utilizat metoda gravimetrică. Probele metalice au fost confecționate din următoarele materiale: oțel OL 37, cupru și plumb, cu dimensiunile 25 $\times$ 20 $\times$ 5 mm sau din tronsoa-

ne cu $\varnothing_{ext.} = 30$ mm, $\varnothing_{int.} = 24$ mm, $\delta = 3$ mm și $H = 30$ mm și imersate în acidul rezidual în condițiile următoare : $t = 20°$, 40°, 60° și 80°C, timp de imersare = 7, 14, 21 și 28 zile.

Înainte de imersare plăcuțele metalice au fost prelucrate cu hîrtie metalografică, apoi degresate în benzen, decapate cu soluție de 10% H_2SO_4 + + 1% inhibitor și în final au fost spălate cu acetonă. Eșantioanele au fost introduse individual în vase sau tuburi adecvate, prevăzute cu refrigerent ascendent pentru condensarea vaporilor. Pentru a putea dispune de valori comparative, eșantioane din aceleași materiale și cu aceleași dimensiuni au fost montate în diferite puncte din circuitul instalației industriale și expuse coroziunii un același interval de timp.

Pentru a întregi imaginea cu privire la comportarea electro-chimică a celor trei metale în acidul rezidual conținînd acizi benzen-sulfonici, s-au trasat curbele de polarizare, densitate de curent—potențial, folosind metodica intensiostatică cvasistaționară în următoarele condiții: $t = 20°C$, $C_{A.B.S.} = 0{,}8\%$ și $C_{H_2SO_4} = 55\%$, electrodul de lucru fiind confecționat din OL 37, Cu și Pb, fixat într-un manșon de teflon, cel de comparație—electrodul de calomel saturat iar electrodul auxiliar, o sită de platină.

Înaintea măsurătorilor electrozii de lucru au fost supuși unei prepolarizări catodice în scopul dizolvării filmului de oxid format în mod natural pe suprafața metalului în contact cu aerul.

Schema instalației utilizate pentru trasarea curbelor de polarizare este reprezentată în fig. 1.

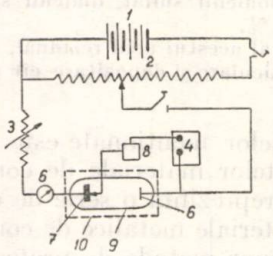


Fig. 1. — Schema instalației pentru trasarea curbelor de polarizare : *1* — acumulator, *2* — reostat potențiometric, *3* — reostat variabil, *4* — voltmetru, *5* — miliampermetru, *6* — sită de platină, *7* — electrod de lucru, *8* — electrod de calomel saturat, *9* — celulă electrochimică, *10* — termostat.

3. Rezultatele experimentale și discuția lor

Întrucît acidul sulfuric nu are un caracter puternic oxidant sau puternic reducător, prezența unor cantități de substanțe oxidante sau reducătoare îi poate imprima proprietăți pasivante (inhibare) sau de stimulare a coroziunii [3]. Ca urmare, se poate presupune că acidul sulfuric rezidual provenit de la fabricarea detergenților are, datorită prezenței substanțelor organice, o comportare întrucîtva diferită în raport cu soluția de acid sulfuric diluată, pură.

În fig. 2...4 sînt reprezentate rezultatele experimentale obținute, din analiza cărora se pot face următoarele observații.

Viteza de coroziune a oțelului OL 37, a cuprului și a plumbului scade cu creșterea concentrației în substanțe organice (fig. 2). Acțiunea favorabilă a acizilor sulfonici s-ar putea explica prin adsorbția acestora pe suprafața eșantioanelor, formarea unui strat protector și îngroșarea lui în timp.

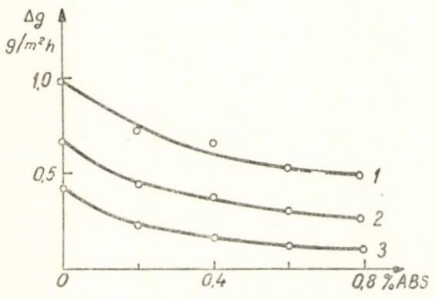


Fig. 2. — Influența concentrației în acizi benzen-sulfonici asupra vitezei de coroziune: *1* — oțel OL 37, *2* — cupru, *3* — plumb (tip de imersare = o zi ; $C_{H_2SO_4}$ = 55%).

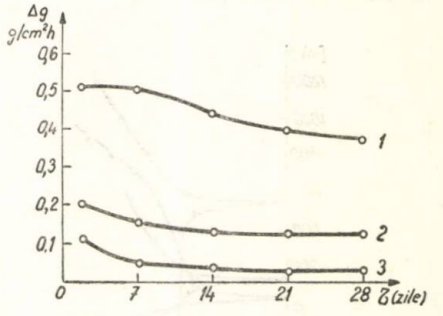


Fig. 3. — Influența timpului de expunere asupra vitezei de coroziune : *1* — oțel OL 37, *2* — cupru, *3* — plumb (t = 20°C, $C_{A.B.S.}$ = 0,8%, $C_{H_2SO_4}$ = 55%).

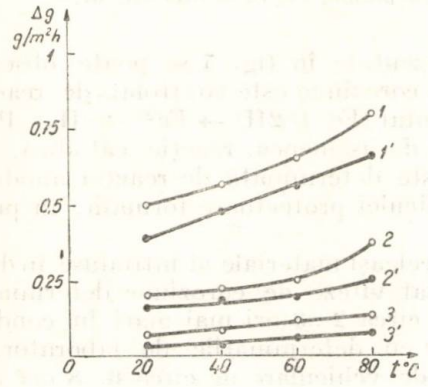


Fig. 4. — Influența temperaturii asupra vitezei de coroziune : *1* — oțel, timp de imersare = 7 zile, *1'* — oțel OL 37, timp de imersare = 14 zile, *2* — cupru, timp de imersare = 7 zile, *2'* — cupru, timp de imersare = = 14 zile, *3* — plumb, timp de imersare = 7 zile, *3'* — plumb, timp de imersare = 14 zile, $C_{A.B.S.}$ = 0,8%, $C_{H_2SO_4}$ = 55%).

Vitezele de coroziune ale acelorași probe metalice scad în timp, în condițiile unei temperaturi (20°C) și concentrații în acizi benzen-sulfonici (0,8%) constante (fig. 3). Deși scade în timp, viteza de coroziune a oțelului OL 37 se menține la valori destul de ridicate. În schimb, cuprul și, în special, plumbul, se corodează cu viteze mult mai reduse care, de asemenea, scad în timp.

Influența temperaturii asupra vitezelor de coroziune se poate urmări în fig. 4. Creșterea temperaturii accelerează coroziunea pentru toate cele trei metale luate în cercetare, cu deosebire pentru oțelul OL 37, la care indicele gravimetric de coroziune atinge valori de aproape 0,8 g/m² oră la temperatura de 80°C. Este foarte probabil că odată cu creșterea temperaturii adsorbția substanțelor organice care, la temperaturi mai scăzute acționează ca inhibitori, să crească, adică pelicula protectoare să fie distrusă [4].

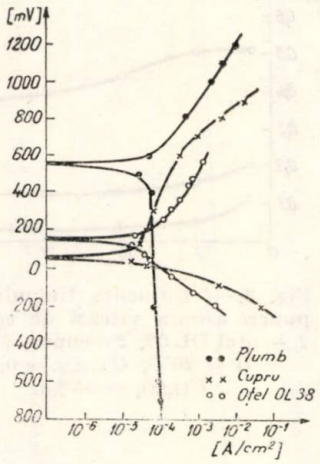


Fig. 5. — Curbele de polarizare pentru plumb, cupru și oțel OL 37.

Din curbele de polarizare reprezentate în fig. 5 se poate observa că în cazul oțelului OL 37 procesul de coroziune este controlat de reacția catodică, adică de degajarea hidrogenului ($Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$). Pentru cupru reacția cea mai lentă este, de asemenea, reacția catodică, iar pentru plumb, viteza de coroziune este determinată de reacția anodică, respectiv de viteza de dizolvare a peliculei protectoare formată, în principiu, din sulfat de plumb.

Eșantioanele confecționate din aceleași materiale și introduse în diferite puncte ale instalației, au prezentat viteze de coroziune determinate prin aceeași metodă gravimetrică, de circa 2...3 ori mai mari în condiții de depozitare a acidului, comparativ cu determinările de laborator, în cazul oțelului OL 37, iar în condiții de vehiculare de circa 6...8 ori mai mari. De asemenea și în cazul cuprului ele cresc de circa 2 ori, în timp ce pentru plumb vitezele de coroziune se mențin la valori aproximativ egale. Se poate aprecia că în cazul plumbului condițiile hidrodinamice concrete din instalația industrială au o influență aproape neglijabilă, datorită, probabil, peliculei protectoare aderente și compacte, în timp ce influența exercitată asupra coroziunii cuprului și în special asupra oțelului OL 37, este deosebit de mare.

4. Concluzii

În baza cercetărilor cu privire la caracterul agresiv al soluției de acid sulfuric, rezultat la fabricarea detergenților de tip „Dero", asupra unor materiale metalice feroase și neferoase, s-a ajuns la următoarele concluzii :

1. Acizii benzen-sulfonici prezintă o anumită putere de inhibare în soluțiile de H_2SO_4 diluat, numai în condiții statice și la temperatura mediului ambiant.

2. Pentru protecția traseelor de vehiculare cît și pentru rezervoarele-depozit, materialul metalic cel mai indicat este plumbul. De asemenea, pentru confecționarea rezervoarelor-depozit se poate utiliza oțelul OL 37, în condiții acceptabile, ținînd seama de anumiți factori economici.

3. Întrucît plumbul este un material deficitar se recomandă înlocuirea acestuia, în traseele de vehiculare, cu tuburi PVC, respectiv cu folii pentru căptușirea rezervoarelor-depozit, sau cu polietilenă.

Primită la 23 decembrie 1972

Institutul politehnic, Iași
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Akstinat M. H., Werkstoffe u. Korrosion, **21**, *4*, 273—281 (1970).
2. Ivășcanu St., Georgescu Ov., Pop Gr., *Cercetări cu privire la acțiunea corozivă a acidului sulfuric cu conținut de substanță organică.* Comunicare prezentată la Conferința de coroziune și protecție contra coroziunii, orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, oct. 1971.
3. * * * *Oțeluri inoxidabile, oțeluri refractare.* Centrul de documentare și publicații tehnice al industriei metalurgice, Buc., 1970.
4. Frasch J., Corrosion et anticorrosion, *5*, 204—209 (1966); Ibid., *6*, 261—269(1966)

DIE ANGREIFENDE WIRKUNG EINER VERDÜNNTE SCHWEFELSÄURE DIE VON WASCHMITTELINDUSTRIE KOMMT

(Zusammenfassung)

Es werden die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen für die Korrosionsgeschwindigkeiten einiger Metalle wie : Stahl OL 37, Kupfer und Blei in werdünnter Schwefelsäure angegeben. Der Korrosionswiederstand dieser Metalle wird für verschiedene Bedingungen untersucht (Temperatur, Konzentration, u.a.)

Die gravimetrischen Daten zeigen, daß die Korrosionsgeschwindigkeit steigt mit dem Temperatur besonders für OL 37 ($\Delta g = 0{,}8$ g/m² St.) und sinkt, im Gegenteil, mit dem Zunehmende der organischen Verbindungen.

Die elektrochemischen Daten (Stromspannungskurven) zeigen, daß die geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion der Korrosion für OL 37 und Kupfer katodische Reaktion ist. Für Blei ist, im Gegenteil, anodische Reaktion (Auflösung der Bleisulfatschicht).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secția II
CHIMIE

C. Z. 551.57 ; 546.81

POLUAREA CU PLUMB A ATMOSFEREI ÎN ZONA ORAȘULUI IAȘI

DE

IANCU HÎNCU, IOLANDA ENESCU, MATEI MACOVEANU și VIRGINIA MAZILU

1. Prezentarea problemei poluării cu plumb a mediului înconjurător

Folosirea pe scară din ce în ce mai largă, în motoarele autovehiculelor, a benzinelor cu antidetonanți pe bază de plumb și creșterea volumului traficului și a vitezei de circulație în regiunile urbane și suburbane, contribuie efectiv la mărirea gradului de contaminare cu plumb [1]...[4], 70...80% din plumbul care se adaugă benzinei fiind evacuat după combustie [5].

La arderea benzinelor cu alchil - plumb, în motoarele vehiculelor, plumbul este eliminat sub formă de săruri anorganice [6].

Robinson [7] a arătat că poluanții care conțin plumb (probe recoltate în zona traficului intens și în localități izolate) se prezintă în cea mai mare parte sub formă de particule mici, cu un diametru echivalent de 0,24 μ. Particulele de această mărime rămîn suspendate în aer lungi perioade de timp și pot fi inhalate prin inspirație.

Studii recente efectuate în orașele mari au arătat că poluanții cu plumb sînt prezenți în cantități ușor detectabile.

Plumbul ajuns în atmosferă trece în apă, floră și faună. Este unul din cele mai insidioase toxice, acumulîndu-se în corp și dăunînd sistemului nervos central, inclusiv creierului.

Trebuie stabilit faptul că plumbul absorbit în cantități infime, aparent nedăunătoare, se poate acumula în corp pînă la valori care depășesc „valoarea limită" pentru otrăvirea potențială și produce, deci, simptome de intoxicare cu o mare întîrziere.

Thomas [8] și Goldsmith [9] au arătat că există o relație între concentrația medie a plumbului din aer și cea din sîngele și țesuturile oamenilor care locuiesc în acea regiune.

Toxicologia plumbului este foarte complexă. Plumbul anorganic (Pb^{2+}) este o otravă metabolică generală care se acumulează în timp. Plumbul inhibă sistemul de enzime necesar pentru formarea hemoglobinei, prin acțiunea sa puternică asupra grupelor —SH și interferă cu procesele metabolice [1].

Hernberg și Nikkonen [10] precum și Millar și colaboratorii [11] au prezentat independent rezultatele obținute în ceea ce privește inhibarea enzimelor de către plumbul anorganic ; s-a găsit că inhibarea enzimelor se produce chiar la o concentrație de 0,2...0,4 ppm de plumb în sînge, adică valori prezente la ora actuală la populația urbană din țările puternic industrializate.

Copiii și tinerii par a fi mai ușor afectați de intoxicațiile cu plumb, acestea conducînd, printre altele, la întîrzieri mintale, la iritabilitate și la comportamente bizare.

Psihozele produse de intoxicarea cu plumb prezintă asemănări pregnante cu tipul maniac – depresiv. Pb^{2+} poate înlocui Ca^{2+} din oase, tinzînd astfel să se acumuleze aici.

După M i l l s [6], din plumbul reținut în corp, circa 95% se găsește în oase.

Alchili - plumbul, ca de exemplu $Pb(C_2H_5)_4$, sînt și mai toxici decît Pb^{2+}. O expunere de durată îndelungată și la concentrații mai mari poate conduce la îmbolnăviri și chiar la deces.

Legislația destinată reducerii cantităților de alchil - plumb adăugate benzinei este intens discutată în majoritatea țărilor puternic industrializate.

2. Partea experimentală

În lucrarea de față s-a avut în vedere poluarea cu plumb provenit din sursa cea mai importantă — circulația autovehiculelor.

A fost stabilită o zonă de recoltare a probelor (fig. 1), unde s-au fixat zece puncte de recoltare.

Ținînd seamă că rolul factorilor meteorologici este determinant în procesul difuziei gazelor, aerosolilor și pulberilor din atmosferă, precum și în ceea ce privește răspîndirea lor în raport cu sursa, s-au avut permanent în atenție condițiile meteorologice caracteristice zonei studiate.

Temperatura maximă a atmosferei municipiului Iași este cu 0,4... ...0,9°C mai ridicată decît cea a atmosferei din zona preorășenească, iar uneori această diferență poate ajunge chiar la 6°C. Diferențele termice dintre oraș și zona înconjurătoare contribuie la deplasarea permanentă a maselor de aer dinspre regiunea înconjurătoare, cu aer mai rece, spre oraș, unde aerul este mai cald ; acest fenomen se petrece îndeosebi seara și noaptea. Această deplasare spre oraș și spre valea Bahluiului este observată, cel mai bine, iarna și primăvara.

Dinamica activă a atmosferei din zona municipiului Iași demonstrează, de asemenea, existența unei circulații locale de tipul așa-numitei „brize urbane".

Amplitudinile termice mai pronunțate, ca efect al frecventelor inversiuni de temperatură, și intensitatea mai redusă a ceții urbane, completează principalele particularități microclimatice ale zonei studiate [12].

Prezența numeroaselor construcții cu diverse orientări și a spațiilor libere dintre ele complică mult circulația aerului.

În acest sens este important de amintit formarea frecventă a turbioanelor care contribuie la impurificarea aerului pe suprafețe restrînse și la producerea de troieniri iarna.

Pentru a putea trage concluzii juste s-au ales încă două zone ; aceste zone de referință se situează în cele două cazuri extreme (în ceea ce privește poluarea cu plumb în municipiul Iași) : a) poluare cu plumb maximă — zona de referință nr. *1* ; b) poluare cu plumb minimă — zona de referință nr. *2*.

Zona de referință nr. *1*, zona Dimitrov—Sf. Spiridon, se caracterizează printr-un trafic foarte intens de autovehicule ; de asemenea prezența unor clădiri înalte și dispuse compact stagnează autopurificarea aerului, favorizînd formarea turbioanelor care prelungesc durata de menținere a pulberilor cu conținut de plumb în zonă (poluantul urmărit).

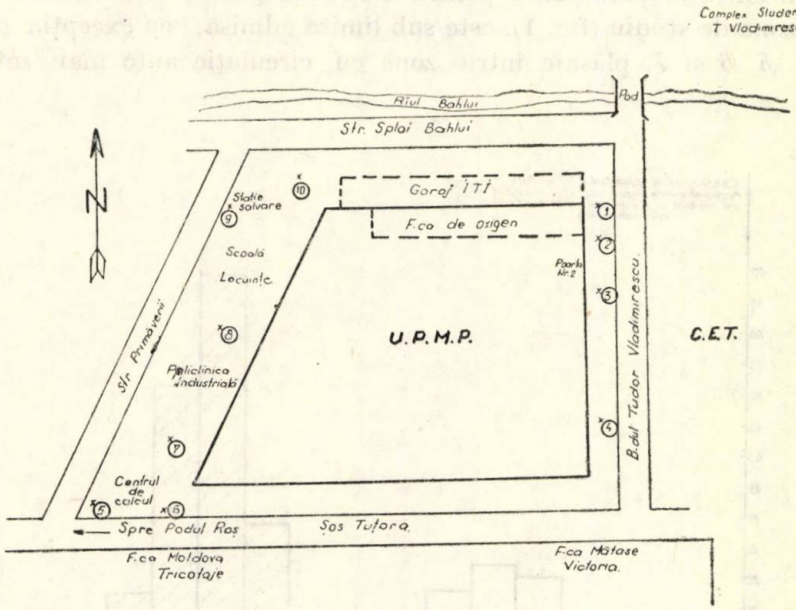


Fig. 1. — Schița amplasării punctelor de recoltare în zona de studiu.

Au fost fixate patru puncte de recoltare, toate dispuse în imediata vecinătate a arterei Dimitrov.

În Grădina Botanică (zona de referință nr. *2*) atmosfera este ferită de contaminarea cu plumb, datorită absenței circulației auto ; aici au fost stabilite de asemenea patru puncte de recoltare.

Procedeul și dispozitivele de recoltare au fost cele indicate prin metodologia de cercetare a poluării atmosferei, recomandată de către Centrul Medical Industrial de pe lîngă Ministerul Industriei Chimice.

S-a utilizat metoda absorbției, iar ca reactiv de absorbție specific pentru plumb, HNO_3 4%.

Metoda de analiză folosită a fost cea indicată de Ministerul Sănătății, prin fișa nr. 27 din fascicola I/1969.

Principiul metodei se bazează pe formarea unui complex colorat cu ditizona și urmărirea intensității culorii cu ajutorul unui aparat de tip colorimetru.

Specificitatea metodei a fost asigurată atît de valoarea pH-ului la care s-a efectuat extracția cît și prin adăugarea unor complexanți care leagă metalale ce pot interfera, lăsînd să reacționeze cu ditizona numai plumbul.

Concentrația plumbului, pentru cele zece puncte de recoltare dispuse în zona de studiu (fig. 1), este sub limita admisă, cu excepția punctelor nr. *5*, *6* și *7*, plasate într-o zonă cu circulație auto mai intensă (fig. 2).

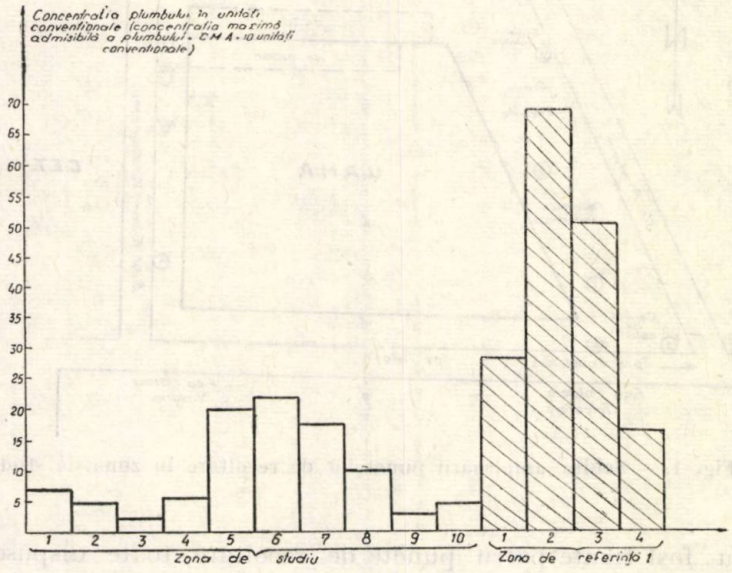


Fig. 2. — Variația concentrațiilor medii de plumb în zona de studiu, comparativ cu zona de referință nr. *1*.

Valorile găsite pentru concentrația de plumb în atmosfera celor două zone de referință sînt concludente.

Se observă (fig. 3) că în zona de referință nr. *1* s-au găsit concentrații în plumb cu mult peste limita admisibilă și care depășesc toate determinările efectuate în zona de studiu (fig. 2).

În același timp probele recoltate dintr o zonă fără circulație auto (Grădina Botanică) au condus la obținerea de rezultate albe, plumbul fiind inexistent aici.

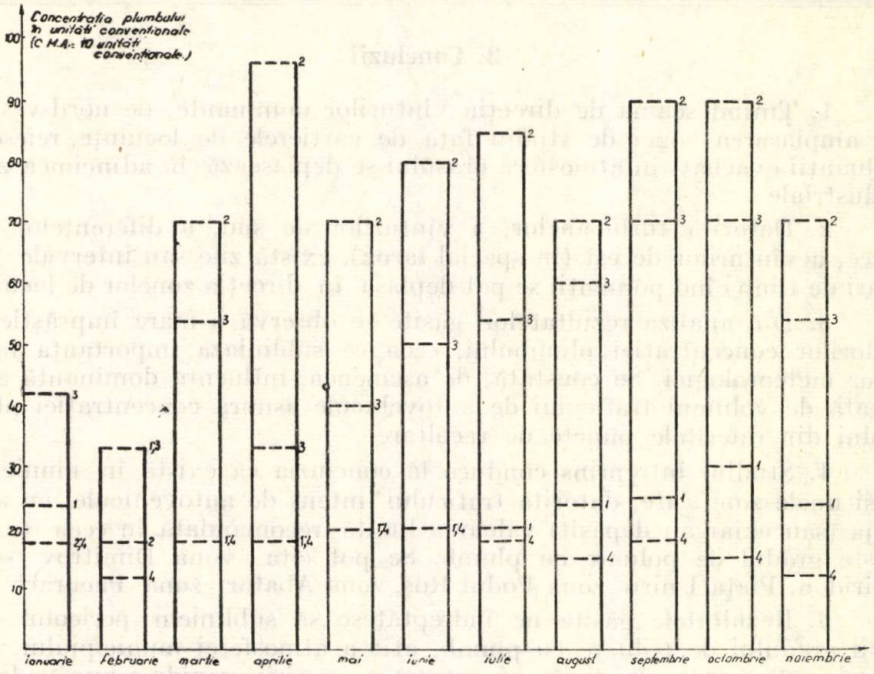


Fig. 3. — Variația concentrațiilor de plumb în zona de referință nr. *1*, în perioada ianuarie-noiembrie 1972.

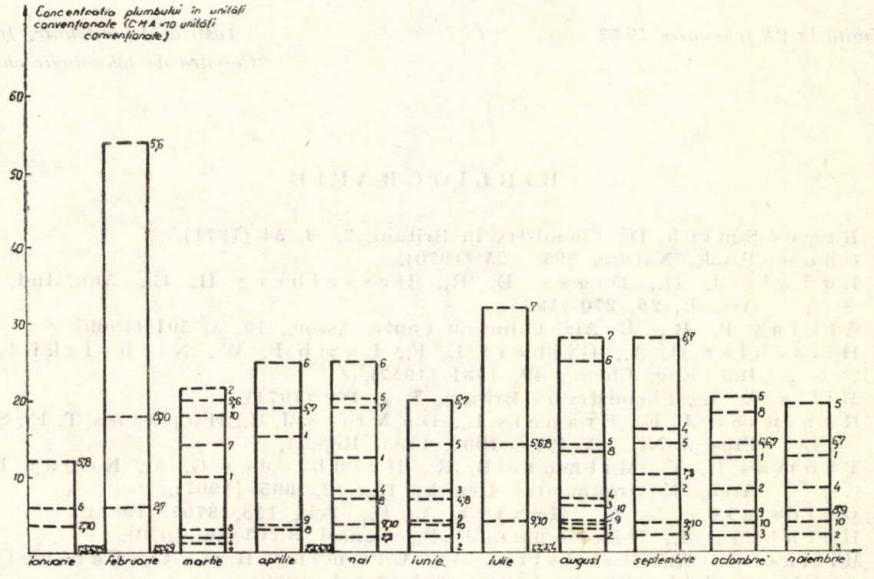


Fig. 4. — Variația concentrațiilor de plumb în zona de studiu, în perioada ianuarie-noiembrie 1972.

3. Concluzii

1. Ținînd seama de direcția vînturilor dominante, de nord-vest, și de amplasarea zonei de studiu față de cartierele de locuințe, reiese că poluanții evacuați în atmosfera orașului se deplasează în adîncimea zonei industriale.

2. Datorită turbioanelor, a vînturilor de sud, a diferențelor termice, a vînturilor de est (în special iarna), există zile sau intervale mai mari de timp cînd poluanții se pot deplasa în direcția zonelor de locuințe.

3. Din analiza rezultatelor găsite se observă o mare împrăștiere a valorilor concentrației plumbului, ceea ce subliniază importanța factorilor meteorologici. Se constată, de asemenea, influența dominantă exercitată de volumul traficului de autovehicule asupra concentrației plumbului din diferitele puncte de recoltare.

4. Studiul întreprins conduce la concluzia că există în municipiul Iași unele zone care, datorită traficului intens de autovehicule, au atins deja (sau chiar au depășit) valoarea limită recomandată în ceea ce privește gradul de poluare cu plumb. Se pot cita : zona Dimitrov — Sf. Spiridon, Piața Unirii, zona Podul Roș, zona Abator, zona Păcurari ș. a.

5. Rezultatele găsite ne îndreptățesc să subliniem pericolul creșterii gradului de poluare cu plumb, atît a atmosferei municipiului Iași cît și a altor orașe din țară, ca urmare a sporirii rapide a numărului de autovehicule care folosesc benzine cu antidetonanți pe bază de plumb.

Primită la 20 februarie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Bryce-Smith D., Chemistry in Britain, **7**, *1*, 54 (1971).
2. Chow T. J., Nature, **295**, 225 (1970).
3. Ludwig J. H., Diggs D. R., Hesselberg H. E., Ann. Ind. Hug. Ass. J., **26**, 270 (1965).
4. Atkins P. R., J. Air Pollution Contr. Assoc., **19**, *8*, 591 (1969).
5. Hirschler D. A., Gilbert L. F., Lamb F. W., Niebylski L. M., Ind. Eng. Chem., **49**, 1131 (1957).
6. Mills A. L., Chemistry in Britain, **7**, *4*, 160 (1971).
7. Robinson J. E., Francis L., De Vries J. E., Hopkins T. E., S.R.I. Project Nr. PA 4211, 1963, Final Report.
8. Thomas H. V., Milmore B. R., Heidbieder G. A., Kogan B. A., Arch. Environmental Health, **15**, *12*, 695 (1967).
9. Goldsmith J. R., Hexter A. C., Sci., **158**, 3797 (1967).
10. Hernberg S., Nikkonen J. P., Lancet, 3 (10 ian. 1970).
11. Millar J. A., Battistini V., Cumming R. L. C., Carswell F., Goldberg A., Lancet, 695 (3 oct. 1970).
12. Erhan E., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Geografie, XVIII, 163 (1972).

LA POLLUTION PAR LE PLOMB DANS LA ZONE DE LA VILLE DE JASSY

(Résumé)

On a étudié la pollution par le plomb provenue de la source la plus importante — la circulation des autos. On a établi une zone d'étude et, aussi, deux zones de référence, situées dans les deux cas extrêmes : pollution nulle et pollution maximale. Les résultats trouvés attestent que c'est la circulation des autos qui représente la source prépondérante de pollution par le plomb.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

D. K. 547.21.024 ; 547.821

DIE SYNTHESE EINIGER QUARTÄREN ALKYLPYRIDINIUMSALZE

VON

LILIANA PETROVA und EUGENIA COMANIŢĂ

1. Vorwort

Das besondere Intereße, das den quartären Alkylpyridiniumsalzen gewidmet wurde, ist mit ihren zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten in den Synthesen von Polymeren, Farbstoffen, Textilhilfsmitteln, Korrosionschutzprodukten u.a.m. verbunden. Zu ihnen gehört gleichzeitig eine Reihe von biologisch wirksamen Stoffen (Vitamine, Bakterizide, Desinfektionsmittel, Herbizide u.s.w.), die in einigen Anwendungsgebieten nicht ersetzbar sind.

Unter den quartären Salzen aus der Pyridinklasse lenkten ganz besonders die am Stickstoff gebundeten langen Ketten von 12...18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen die Aufmerksamkeit auf sich. Der hydrophobe Charakter der Kohlenwasserstoffkette, nebst dem hydrophilen des ionischen Teils des Moleküls bestimmen das Auftreten, bei dieser Art von Stoffen von einigen oberflächenaktiven Eigenschaften.

Neuerlich erschienene Arbeiten heben bei quartären Pyridiniumsalzen auch ein Herbizid- und Fungizideffekt hervor, der in noch größerem Maßstab zur Anregung der Untersuchungen auf diesem Gebiet beiträgt.

2. Theoretishe Ergebnisse

Das von uns vorgennomene Studium verfolgt die Synthese einiger N-alkylierten, aus 2- und 4-Hydroxymethylpyridine hergestellten Pyridiniumsalze. Die Alkylierungsreaktion wurde nach der Methode von M e n s c h u t k i n durchgeführt, die aus der Erhitzung der reagierenden Stoffe (tertiäre Amine und Alkylhalogenide) unter Druck und in organischem Lösungsmittelmedium besteht.

Die erste Serie der Alkylierungsreaktionen wurde auf 2-Hydroxymethylpyridin mit langkettigen (6...12 und 18 Kohlenstoffatome) Alkyljodiden effektuiert. Als Reaktionslösungsmittel wurde Aceton verwendet, dessen Verhältnis in Beziehung mit den reagierenden Stoffen allmählich von 1 : 1 bis 10 : 1 vergrößert wurde. Gleichfalls wurde auch die

Arbeitstemperatur für verschiedene Proben zwischen 55°...90°C variiert. Aus der Reihe der durchgeführten Versuche ist es zu folgenden Ergebnissen gekommen.

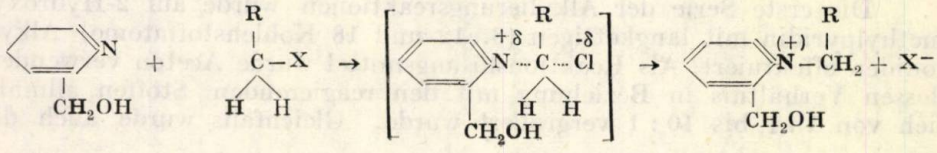
Abhängig von den Arbeitsbedingungen stellt man die Bildungtendenz von zwei Produkten fest, aus denen, das eine, schwerer löslich, kristallisierbar aus dem Reaktionsgemisch ist, und das andere, löslicher, kann nur durch Ausfällung mit Äther ausgeschieden werden. Die aufmerksamere Überprüfung der zwei Verbindungstypen ergab unterschiedliche physikalische Eigenschaften. So ist das kristallisierbare Produkt unlöslich in Wasser und Aceton, aber löslich in Methanol, zum Unterschied von dem zweiten, das mit Äther ausgefällt und löslich in allen oben erwähnten Lösungsmitteln ist. Die Schmelzpunkte variieren ebenfalls empfindlich ; man kann verallgemeinen, das die erste Klasse von Verbindungen, mit verminderter Beständigkeit, bei Temperaturen über 190°C schmelzen (was mit der Kettenlänge zunimmt), während die Serie von löslichen Produkten sich durch niedrigere Schmelzpunkte charakterisiert, gelegen im Temperaturgebiet von 88°...110°C.

Die Elementaranalyse des mit demselben Alkylhalogenid hergestellten Stoffpaares stellt identische Ergebnisse hinsichtlich der prozentuellen Zusammensetzung in C, H und N dar und stimmt mit der molekularen Formel der entsprechenden quartären Salze überein ; von hier die wichtige Schlußfolgerung, daß die beiden Verbindungsserien isomer sind.

Die Betrachtung der Verteilung der Elektronendichte in 2-Hydroxymethylpyridin hebt neben dem anziehenden Effekt des Stickstoffatoms (der für das Auftreten der partielen positiven Ladung, besonders in den 2, 4 und 6-Stellungen verantwortlich ist) eine von der Elektronegativität des Sauerstoffatoms diktierte Verschiebung hervor. Der letzte Effekt erklärt ausser den sterischen Aspekten den schwächeren basischen Charakter dieser Verbindung im Vergleich zu dem Pyridin und besonders zu 2-Methylpyridin.

In der Reaktion mit Alkylhalogeniden wird das 2-Pyridyl-carbinol das freie Elektronenpaar vom Stickstoffatom verwenden und als nucleophiles Reagenz funktionieren. Es ist bekannt, daß die primären Halogenderivate eine ausgesprochene Tendenz für S_N2-Mechanismus haben.

In der N-Alkylierungreaktion des 2-Hydroxymethylpyridins wurden Alkylhalogenide mit normaler Kette von 6...18 Kohlenstoffatomen benutzt, wofür die bimolekulare Substitution die wahrscheinlichste ist. Wenn man auch den schwachen polarischen Charakter des Acetons berücksichtigt, der ebenfalls dem S_N2-Mechanismus günstig ist, kann man voraussetzen, dass die Alkylierungsreaktion des 2-Pyridylcarbinols nach folgendem Schema verläuft :



Es blieb festzustellen, welches von den zwei isolierten Isomeren, quartäres Salz ist und gleichzeitig Hinweise für die Erklärung der Struktur des anderen Produkttypes zu finden. Zur Erläuterung dieser Aspekte wurden die gewöhnlichen Methoden der Spektralanalyse verwendet. Die Isomere mit niedrigen Schmelzpunkten weisen in den IR-Spektren Absorptionen bei der Frequenz von 3 350 cm^{-1} auf, die der carbinolischen Gruppe entsprechen. Die quartäre Ammoniumgruppe konnte nicht nachgewiesen werden, da sie keine charakteristische Absorption in diesem Gebiet hat. Die Intensität der Banden bei ungefähr 3 000 cm^{-1}, die der Valenzschwingungen C—H zugeschrieben werden, sind abhängig von der Länge der aliphatische Kette, die im Molekul eingeführt sind (Abb. 1).

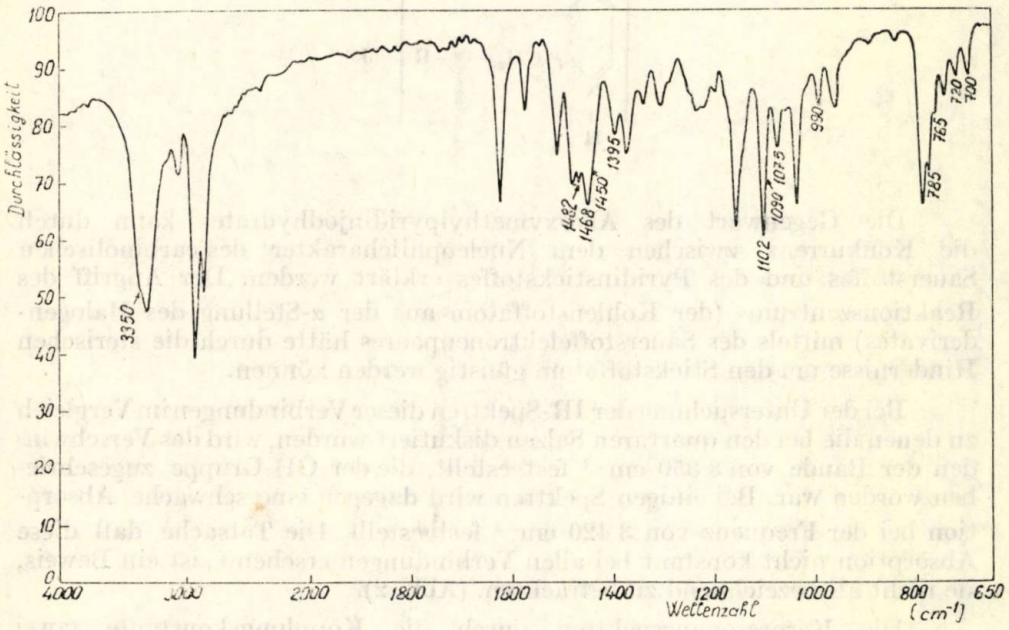
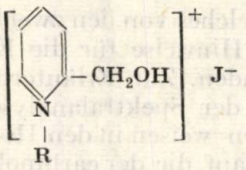
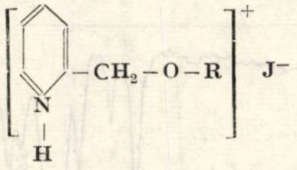


Abb. 1. — IR - Spektrum des N-Alkyl-2-hydroxymethylpyridiniumjodids.

Die Kernresonanzspektren stellten für das Signal der Protonen des Pyridinringes eine Kopplungkonstante J, spezifisch für die vier benachbarten Wasserstoffatome (1 : 2 : 3 : 4) fest. Auf Grund dieser Feststellungen wurde die Schlußfolgerung gezogen, dass die Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten quartäre Salze mit folgender Struktur sind :



Übergehend zu den Isomeren mit hohen Schmelzpunkten wurde anfänglich vorausgesetzt, wenn man die Verteilung der Elektronendichte im Pyridinmolekül und die Anwesenheit der carbinolischen Gruppe berücksichtigt dass sie O-alkylierte Verbindungen von folgender Form sind :



Die Gegenwart des Alkoxymethylpyridinjodhydrates kann durch die Konkurrenz zwischen dem Nucleophilcharakter des carbinolischen Sauerstoffes und des Pyridinstickstoffes erklärt werden. Der Angriff des Reaktionszentrums (der Kohlenstoffatom aus der α-Stellung des Halogenderivates) mittels des Sauerstoffelektronenpaares hätte durch die sterischen Hindernisse um den Stickstoffatom günstig werden können.

Bei der Untersuchung der IR-Spektren dieser Verbindungen im Vergleich zu denen die bei den quartären Salzen diskutiert wurden, wird das Verschwinden der Bande von 3 350 cm^{-1} festgestellt, die der OH-Gruppe zugeschrieben worden war. Bei einigen Spektren wird dagegen eine schwache Absorption bei der Frequenz von 3 420 cm^{-1} festgestellt. Die Tatsache daß diese Absorption nicht konstant bei allen Verbindungen erscheint, ist ein Beweis, sie nicht als bezeichnend zu betrachten. (Abb. 2).

Die Kernresonanzspektren durch die Kopplungskonstante (zwei Vizinalprotonen und ein einzelnes Proton) spricht für eine Substitution des Alkylrestes in der *para*-Stellung.

Die Existenz der zwei Substituenten im Pyridinring ergibt sich auch aus Überprüfung der in methanolischer Lösung registrierten UV-Spektren, in denen zwei weite überlagerte Banden bei 270,5 und 277 mμ auftretten (Abb. 4). Die als quartäre Salze identifizierten Verbindungen enthalten eine einzige asymetrische und ungespaltete Absorption bei 268 mμ (Abb. 3). Nach den von KR- und UV-Spektren gelieferten Hinweisen, gibt es Gründe

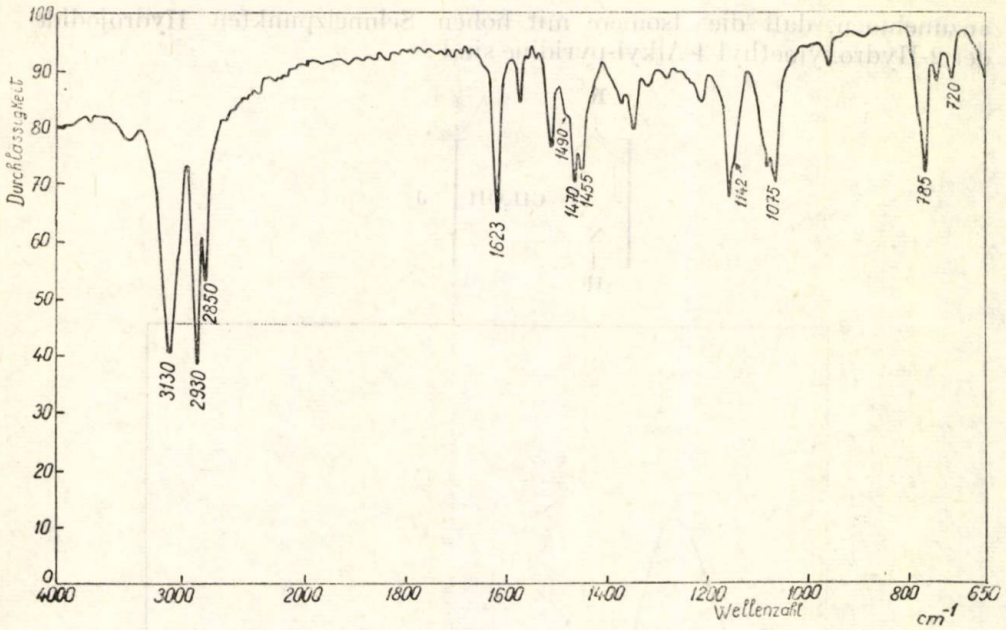


Abb. 2. — IR-Spektrum des 2-Hydroxymethyl-4-alkyl-pyridinhydrojodids.

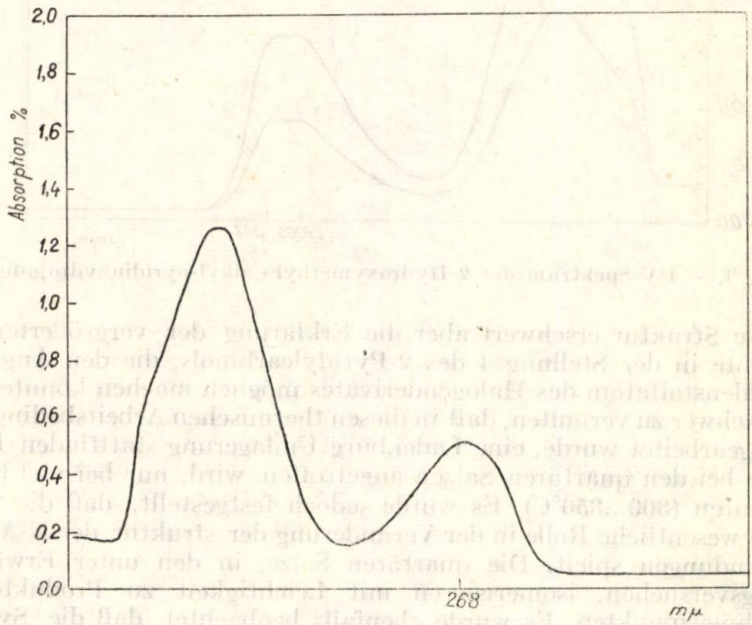
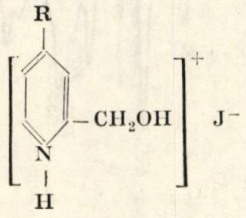


Abb. 3. — UV-Spektrum des N-Alkyl-2-hydroxymethylpyiridiniumjodids.

anzunehmen, daß die Isomere mit hohen Schmelzpunkten Hydrojodide der 2-Hydroxymethyl-4-Alkyl-pyridine sind :



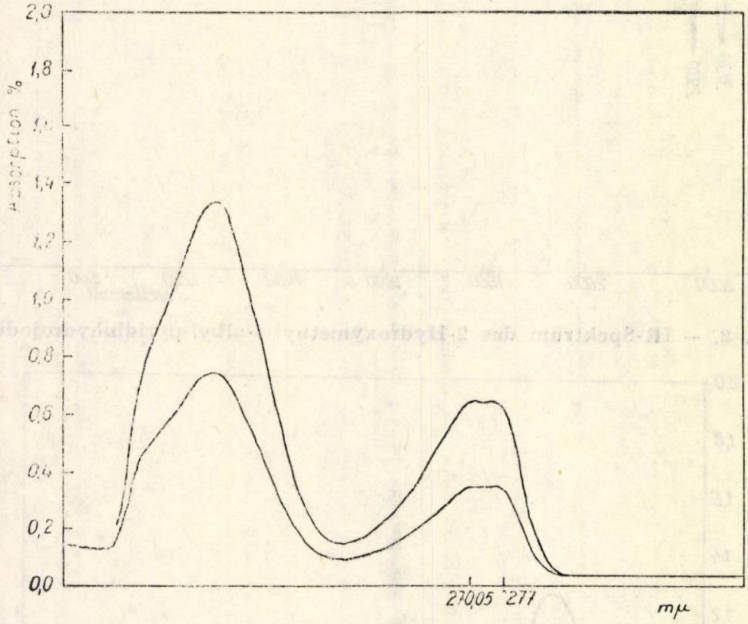


Abb. 4. — UV-Spektrum des 2-Hydroxymethyl - alkyl-pyridinhydrojodids.

Diese Struktur erschwert aber die Erklärung der vergrößerten Elektronendichte in der Stellung 4 des 2-Pyridylcarbinols, die den Angriff auf das α-Kohlenstoffatom des Halogenderivates möglich machen könnte. Es ist ebenfalls schwer zu vermuten, daß in diesen thermischen Arbeitsbedingungen, in denen gearbeitet wurde, eine Ladenburg Umlagerung stattfinden könnte, so wie sie bei den quartären Salzen angetroffen wird, nur bei viel höheren Temperaturen (300...350°C). Es wurde jedoch festgestellt, daß die Temperatur eine wesentliche Rolle in der Veränderung der struktur der N-Alkylierten Verbindungen spielt. Die quartären Salze, in den unter Erwärmung Reinigungsversuchen, isomerisieren mit Leichtigkeit zu Produkten mit hohen Schmelzpunkten. Es wurde ebenfalls beobachtet, daß die Synthsee-

bedingungen entscheidend in der Führung der Reaktion zum quartären Salz oder dessen Isomer eintritt. Im allgemeinen ist die höhere Temperatur (80°C) und ein Verhältnis Lösungsmittel—Reagenz von 1:7 bis 1:10 der Bildung der quartären Salze günstig.

Weiter unten werden die quartären Salze und deren Isomere mit hohen Schmelzpunkten gegeben (Tabelle 1).

Tabelle 1

Nr.	Bezeichnung des Produktes	R	X	Schmp. °C	Analysen, [%]		
					C	H	N
I	N-octyl-2-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	C_8H_{17}	J	89	48,13 48,18	6,87 6,88	4,01 3,91
II	N-decyl-2-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	$C_{10}H_{21}$	J	99	50,92 51	7,42 7,38	3,71 3,98
III	N-dodecyl-2-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	$C_{12}H_{25}$	J	107	53,33 53,16	7,90 7,81	3,45 3,50
IV	N-octadecyl-2-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	$C_{18}H_{37}$	J	106	58,89 58,93	8,99 8,92	2,86 3,22

Für die Isomere mit hohen Schmelzpunkten betrachten wir den Alkylrest in der 4-Stellung substituiert (Tabelle 2).

Tabelle 2

Nr.	Bezeichnung des Produktes	R	X	Schmp. °C	Analysen, [%]		
					C	H	N
V	Jodhydrat des 4-hexyl-2-hydroxymethylpyridins	C_6H_{13}	J	199	44,85 44,81	6,23 5,96	4,36 4,78
VI	Jodhydrat des 4-octyl-2-hydroxymethylpyridins	C_8H_{17}	J	210	48,13 47,85	6,87 6,48	4,01 4,22
VII	Jodhydrat des 4-decyl-2-hydroxymethylpyridins	$C_{10}H_{21}$	J	215	50,92 50,75	7,42 7,36	3,71 3,66
VIII	Jodhydrat des 4-dodecyl-2-hydroxymethylpyridins	$C_{12}H_{25}$	J	218	53,33 53,43	7,90 7,74	3,45 3,54
IX	Jodhydrat des 4-hexadecyl-2-hydroxymethylpyridins	$C_{16}H_{33}$	J	222	57,26 57,32	8,67 8,75	3,03 3,40
X	Jodhydrat des 4-octadecyl-hydroxymethylpyridins	$C_{18}H_{37}$	J	220	58,89 58,62	8,99 8,71	2,86 3,23

Es wurden Quartärisierungsversuche des 2-Pyridylcarbinols auch in absolutem Methanol vorgenommen. Verwendet man Alkyljodide mit einer Kette zwischen 6...10 Kohlenstoffatomen, so isoliert man in allen Fällen eine einzige Verbindung, die verschieden von denen ist, die in Aceton erhalten

wurden. Die im demselben Temperaturintervall umfassten Schmelzpunkte und die analytischen Daten haben zur Schlußfolgerung geführt, daß das ausgeschiedene Produkt das 2-Hydroxymethylpyridinhydrojodid ist. In der Reaktion mit Octadecyljodid ist dennoch eine identische Verbindung mit der im Aceton hervorgegangen und für die nachgewiesen wurde, das entsprechende quartäre Salz zu sein.

Die Fortsetzung der Forschung der Alkylierung des 4-Hydroxymethylpyridins (mit Alkylchloriden und -jodiden, so wie aus der Tabelle 2 hervorgeht) zeigt im Acetonmedium eine Tendenz zur Bildung einiger Flüßigkeiten mit großer Dichte. Ihre Zusammensetzung konnte wegen der Schwierigkeiten, die bei der Reinigung angetroffen wurden, nicht festgestellt werden. Bessere Ergebnisse wurden bei der Verwendung des wasserfreien Methanols erzielt. Bei der Temperatur von 75°...80°C und ein Verhältnis Lösungsmittel—reagierende Stoffe von 7 : 1 (Anfüllungsgrad der Ampulle 40%) wurden die Produktenserie erhalten, die durch die Schmelzpunkte und analytische Daten gekennzeichnet, die in Tabelle 3 wiedergegeben sind.

Tabelle 3

Nr.	Bezeichnung des Produktes	R	X	Schmp. °C	Analysen, [%]		
					C	H	N
XI	N-dodecyl-4-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	$C_{12}H_{25}$	J	150	53,33 53,53	7,90 7,91	3,45 3,64
XII	N-octadecyl-4-hydroxymethyl-pyridiniumjodid	$C_{18}H_{37}$	J	175	58,89 58,57	8,99 8,63	2,86 3,00
XIII	N-decyl-4-hydroxymethyl-pyridiniumchlorid	$C_{10}H_{21}$	Cl	174	67,24 67,00	9,80 9,50	4,90 5,10
XIV	N-dodecyl-4-hydroxymethyl-pyridiniumchlorid	$C_{12}H_{25}$	Cl	112	68,89 68,55	10,20 10,35	4,46 4,82
XV	N-hexadecyl-4-hydroxymethyl-pyridiniumchlorid	$C_{16}H_{33}$	Cl	87	71,45 71,10	10,82 10,50	3,78 4,05

Die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen und einige Absorptionen, die in IR-Spektren auftreten (C—O—C bei 1 080 cm^{-1} und NH bei 1 650 cm^{-1}) zu denen die Anwesenheit der beiden Wasserstoffatompaare durch doppelte Resonanz nachgewiesen hinzukommt, bestätigen, daß es sich im Falle des 4-Pyridylmethanols, neben dem quartären Salz auch das Isomer mit hohem Schmelzpunkt bildet.

3. Schlußfolgerungen

Die experimentellen Ergebnisse und einige theoretischen Auslegungen der vorliegenden Arbeit ergeben folgende Schlußfolgerungen :

1. Bei der Quartärisierung des 2-Pyridylmethanols mit langkettigen Alkylhalogeniden im Acetonmedium bilden sich zwei Verbindungstypen :

a) quartäre Salze, b) Isomere mit hohen Schmelzpunkten, von denen nach den Daten der Spektralanaylse, man voraussetzt, daß es sich um 2-Hydroxymethyl-4-alkylpyridinhydrohalogenide handelt.

2. Benutzt man als Lösungsmittel das absolute Methanol, so bildet sich nur im Fall des Octadecyljodids reines quartäres Salz.

3. Die Reaktion des 4-Hydroxymethylpyridins mit Alkylhalogeniden in Gegenwart des wasserfreien Methanols führt zu quartären Salzen, oder zu Gemischen mit Halohydraten des 4-Alkylmethylpyridins.

Eingegangen am 12. Oktober 1972

Chemisches Forschungsinstitut
Sofia, Bulgarien
und
Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Organische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Борусова Н., Лиманов В. Е., Кратков А. В., ЖПХ, **40**, *12*, 2838 (1967).
2. Shelton R. S., Campen M. G., Tilford C. H., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 757 (1946).
3. Tschitschibabin A. E., Bull. Soc. Chim. France, **5**, *5*, 429 (1938).
4. Tschitschibabin A. E., Bull. Soc. Chim. France, **5**, *3*, 1607 (1936).

SINTEZA UNOR SĂRURI CUARTERNARE DE ALCHILPIRIDINIU

(Rezumat)

S-a urmărit prepararea unor săruri cuaternare ale 2- şi 4-hidroximetilpiridinei. La utilizarea acetonei, ca mediu de reacţie, se obţin amestecuri de săruri cuaternare şi izomeri ai acestora, care după datele analizei spectrale se consideră a fi iodhidraţi de 2-hidroximetil-4-alchil-piridină. S-au întreprins încercări de cuaternizare şi în prezenţa metanolului absolut, care favorizează formarea iodhidratului 2-piridilmetanolului. Numai iodura de octadecil a permis separarea unei sări cuaternare pure. Aceeaşi reacţie a fost aplicată şi 4-piridilmetanolului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 547.588

CROMANONE PROVENITE DIN ACIZI β-CREZOXIPROPIONICI SULFONAMIDAŢI

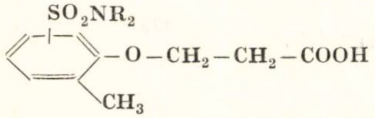
DE

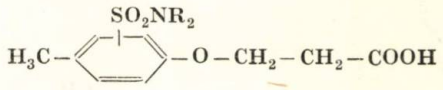
I. COCÂRLĂ, I. MAZILU, M. NICU şi GH. BOTEZ

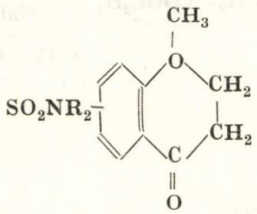
1. Introducere

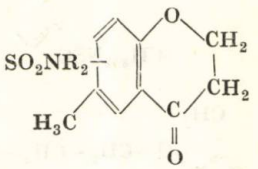
Produşi cu acţiune ierbicidă şi stimulatoare de creştere a plantelor din grupa acizilor clor-crezoxiacetici şi clor-crezoxipropionici sînt sintetizaţi şi folosiţi pe scară tot mai largă în ultimul timp [1], [2].

Continuînd studiul privind sinteza unor astfel de derivaţi cu grupări sulfonamidice în moleculă, publicat într-o lucrare anterioară [3], cercetările noastre s-au îndreptat asupra sintezei derivaţilor sulfonamidaţi ai acizilor β-(2-metil-fenoxi)-propionic şi β-(4-metil-fenoxi)-propionic precum şi a cromanonelor provenite din ciclizarea acestora care, au structura generală:









Studiile efectuate au avut drept scop găsirea unor noi substanţe cu proprietăţi stimulatoare de creştere a plantelor, ierbicide şi amebicide.

În vederea obţinerii lor s-a aplicat metoda descrisă în literatură [4] care se bazează pe reacţia de clorosulfonare a esterilor etilici ai acizilor β-(2-metil-fenoxi)propionic şi β-(4-metil-fenoxi)propionic, obţinîndu-se

esterii sulfoclorurați respectivi. Prin amidarea acestora cu amine secundare rezultă esterii sulfonamidați corespunzători din care, prin hidroliză alcalină, se obțin acizii: β-(2-metil-4-sulfonilamido-fenoxi)propionic și β-(4-metil-2-sulfonilamido-fenoxi)propionic. Acești acizi, în prezența pentaclorurii de fosfor și a clorurii de aluminiu, ciclizează la cromanone-4 cu grupări sulfonamidice și metil în moleculă.

2. Rezultatele cercetării

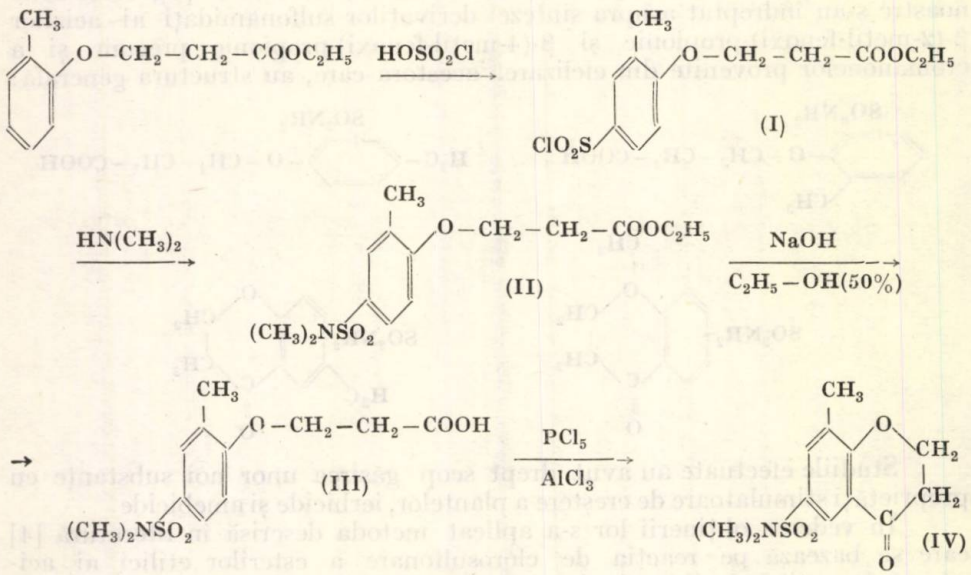
Folosind metoda generală de sinteză menționată mai sus s-au preparat următorii produși:

a) *Derivați sulfonamidați proveniți de la acidul β-(2-metil-fenoxi)propionic*

Plecînd de la esterul etilic al acidului β-(2-metil-fenoxi)propionic, prin clorosulfonare cu un exces de acid clorsulfonic se obține β-(2-metil-4-clorosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (I), care prin amidare cu dimetilamină trece în β-(2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (II). Acesta, prin hidroliză alcalină, conduce la acidul β-(2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic (III).

În prezența pentaclorurii de fosfor și a clorurii de aluminiu, acidul β-(2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic ciclizează la 6-dimetilamidosulfonil-8-metil-cromanona-4 (IV).

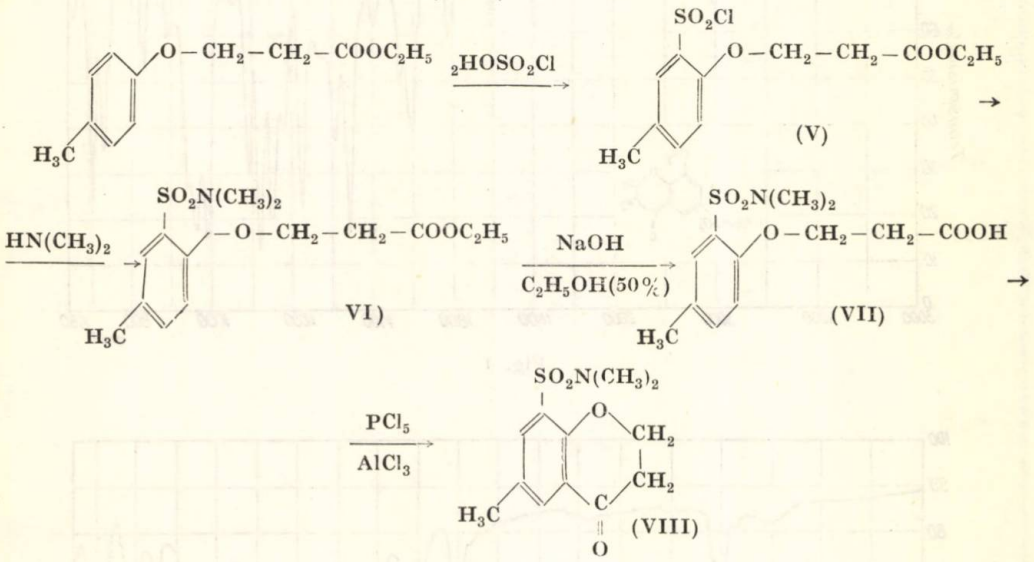
Prin folosirea dietilaminei în reacția de amidare se obțin derivați amidați corespunzători.



În reacția de clorosulfonare gruparea funcțională clorosulfonil (SO_2Cl) substituie de preferință hidrogenul din poziția *para* față de oxigenul eteric, datorită efectului de conjugare al electronilor neparticipanți ai oxigenului, cu electronii π ai nucleului aromat.

b) *Derivați sulfonamidați proveniți de la acidul β-(4-metil-fenoxi)-propionic*

Prin clorosulfonarea esterului etilic al acidului β-(4-metil-fenoxi)-propionic, urmînd aceeași succesiune a reacțiilor ca mai sus, s-au obținut următorii produși: β-(4-metil-2-cloro-sulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (V), β-(4-metil-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil (VI), acidul β-(4-metil 2-dimetil-amidosulfonil-fenoxi)-propionic (VII) și 6-metil-8-dimetil-amidosulfonil-cromanona-4 (VIII).



3. Proprietățile derivaților sulfonamidați ai acizilor β-crezoxipropionici

Derivații sulfonamidați ai acizilor β-(2-metil-fenoxi)-propionic și β-(4-metil-fenoxi)-propionic sînt substanțe cristalizate, albe, cu puncte de topire caracteristice; sînt solubili în solvenți organici și insolubili în apă.

Structura produșilor sintetizați a fost analizată cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu (IR — fig. 1, 2).

Substituția hidrogenului din poziția *para* față de oxigenul eteric este probată prin apariția în spectrul β-(2-metil-4-clorosulfonil-fenoxi)-propionatului de etil, în regiunea vibrației de deformație în afara planului, a legăturii C—H (γ_{C-H}) din nucleul aromat, a două absorbții, la 810 cm^{-1} și 858 cm^{-1}.

Prezența, în spectrul compușilor de amidare, a absorbțiilor datorate vibrațiilor grupei SO_2 (1 186 cm^{-1} și 1 343 cm^{-1}) atestă formarea amidelor.

În spectrele cromanonelor pot fi puse în evidenţă următoarele absorbţii :

a) 850 cm^{-1} — vibraţia de deformaţie în afara planului a legăturii C— H (γ_{C-H}) în nucleul aromat tetrasubstituit 1, 2, 3, 5.

b) 980 cm^{-1} — bandă intensă caracteristică eterilor ciclici cu inel de 6 atomi.

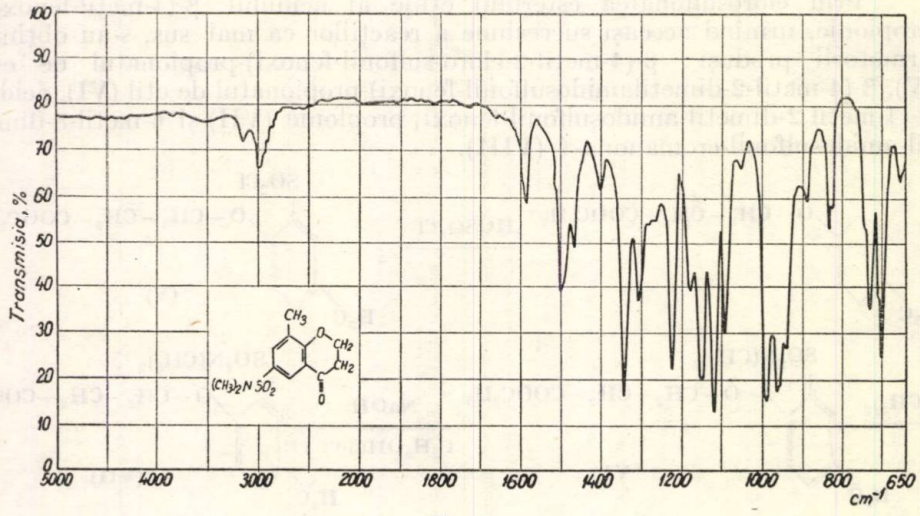


Fig. 1

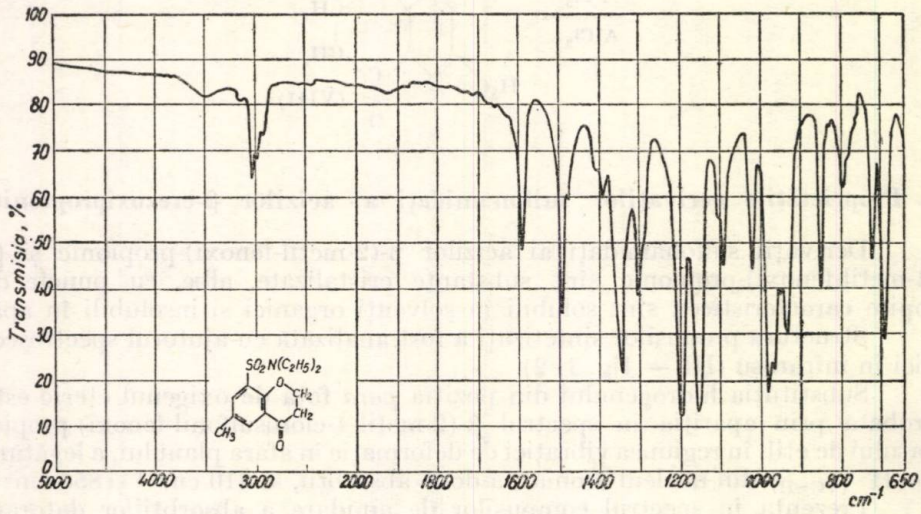


Fig. 2

c) 1 198 cm^{-1} și 1 340 cm^{-1} — vibrațiile simetrice și asimetrice ale grupei SO_2 în compușii sulfonamidați.

d) 1 592 cm^{-1} —CO. Această valoare scăzută a frecvenței de absorbție se datorește faptului că grupa C=O este adiacentă nucleului aromat și deci poate să apară un efect de conjugare a electronilor π din nucleu cu electroni ai grupei C=O. Această conjugare credem că reprezintă cauza scăderii frecvenței de absorbție a grupei C=O.

e) 1 120 cm^{-1} și 1 300 cm — absorbții datorate grupelor $Ar-O-CH_2-$.

În spectre apar și vibrațiile de întindere a grupelor $=CH_2$, $-CH_3$ și $\equiv CH$ aromatic.

Caracteristicile produșilor sintetizați sînt redate în tabelul 1.

4. Partea experimentală

I. β-(*2-metil-4-clorosulfonil-fenoxi*)-*propionatul de etil*

Peste 90 g acid clorsulfonic, răcit la 5°...6°C, se adaugă în porțiuni mici și agitînd continuu 11 g β-(2-metil-fenoxi)-propionat de etil ; în acest timp temperatura nu trebuie să depășească 10°C; apoi temperatura se ridică progresiv la 30°C și se continuă agitarea încă 15 min.

Masa de reacție, răcită la 5°C, se picură sub agitare peste 300 g gheață pisată în vederea descompunerii excesului de acid clorsulfonic și precipitării esterului sulfoclorurat. Sulfoclorura precipitată se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă în aer.

Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 40°C ; η = 81%.

II. β-(*2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi*)-*propionatul de etil*

15 g ester sulfoclorurat se solvă în 11,5 ml acetonă și se tratează în porțiuni mici și agitînd continuu cu 19,16 g dimetilamină, soluție de 25% în apă. Amestecul de reacție se agită 10 min, se controlează alcalinitatea reacției și se diluează amestecul cu 75 cm^3 apă. β-(2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionatul de etil cristalizat se filtrează, se spală cu apă și se usucă în aer.

Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 59°C; η = 76%.

III. *Acidul* β-*2(-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic*

18 g din produsul (II) se solvă în 90 ml alcool de concentrație 50%, peste care se adaugă 2,28 g hidroxid de sodiu, se refluxează timp de 1,5 ore pentru hidroliză.

După hidroliză soluția se evaporă pe baie de apă la jumătate, se tratează cu cărbune animal și se filtrează. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric concentrat la pH = 1. Produsul cristalizat se filtrează și se spală cu apă, se usucă în aer.

Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 56°C; η = 69%.

IV. *6-metil-8-dimetilamidosulfonil-cromanona-4*

4,5 g acid β-(2-metil-4-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic, bine uscat, se introduc într-un flacon prevăzut cu tub de clorură de calciu, peste care se adaugă 50 cm^3 benzen anhidru. Solubilizarea are loc la ușoară încălzire. Peste soluția din flacon se adaugă timp de 10 min, în porțiuni mici, 11 g pentaclorură de fosfor, se continuă agitarea 15 min, ridicînd temperatura la 40°...50°C pînă cînd nu se mai degajă acid clorhidric.

Masei de reacție răcită i se adaugă în porțiuni mici 9 g clorură de aluminiu, după care se lasă în repaos, la temperatura camerei, 2 ore. Se adaugă bucăți de gheață și după 15 min, 5 ml de eter de petrol, pentru a scădea punctul de congelare al benzenului și apoi se toarnă peste gheață.

Se separă în pîlnia de separare stratul benzenic, care se spală cu apă și cu soluție de hidroxid de sodiu 5% și din nou cu apă pînă la pH neutru. Produsul de reacție, solvit în benzen, se usucă pe clorură de calciu, apoi se distilă benzenul. Din reziduu cristalizează cromanona. Purificarea are loc prin recristalizare din eter de petrol și alcool etilic.

Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 182°C; η = 52%.

Restul derivaților sulfonamidați ai acizilor β-crezoxipropionici și cromanonele respective, menționați în tabelul 1, se prepară în condițiile arătate la primii patru compuși.

5. Concluzii

Cercetările efectuate conduc la următoarele concluzii:

1. Esterii acizilor β-crezoxipropionici se pot clorosulfona la temperaturi moderate, pînă la 30°C, cu un exces de acid clorsulfonic, rezultînd derivați sulfoclorurați ai esterilor respectivi, cu randamente de peste 80%.

2. Esterii sulfoclorurați reacționează ușor cu aminele secundare (dimetil- și dietilamina) rezultînd esterii sulfonamidați respectivi, care prin hidroliză alcalină trec în acizii corespunzători.

3. Acizii β-crezoxipropionici, cu grupări sulfonamidice în moleculă, pot fi ciclizați la cromanone în prezența pentaclorurii de fosfor și a clorurii de aluminiu.

4. Au fost sintetizați un număr de 14 produși noi, unii dintre aceștia putînd avea proprietăți ierbicide, amebicide și stimulatoare de creștere la plante.

Primită la 26 februarie 1972

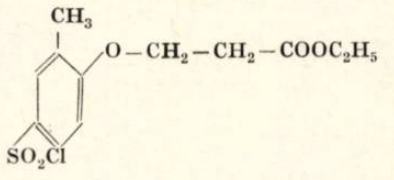
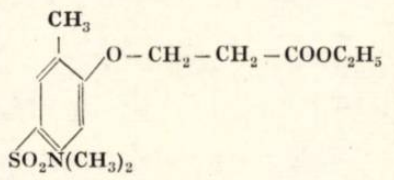
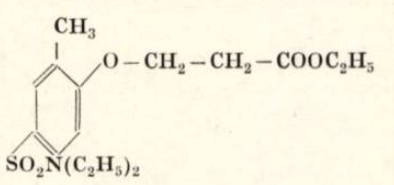
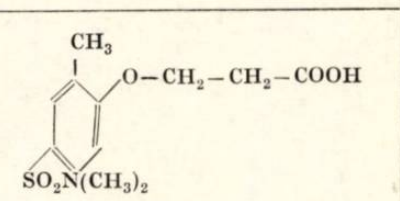
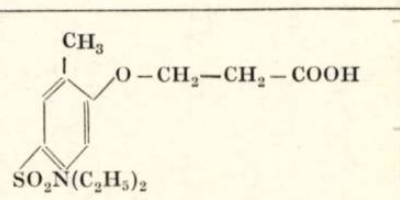
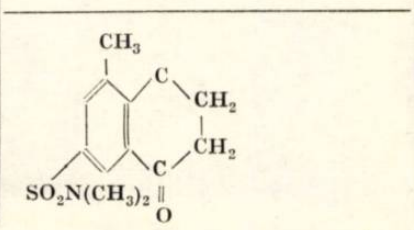
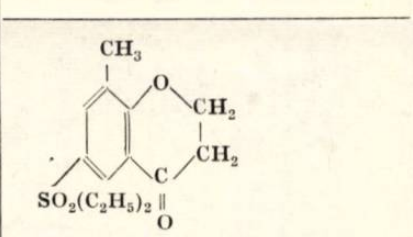
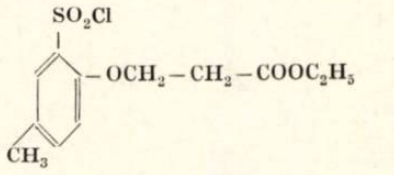
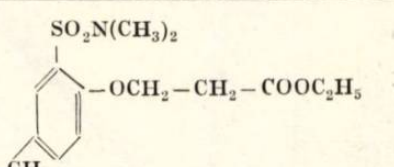
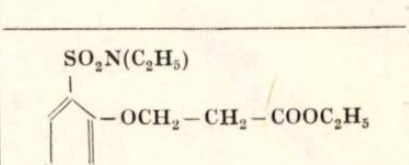
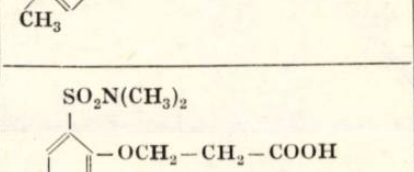
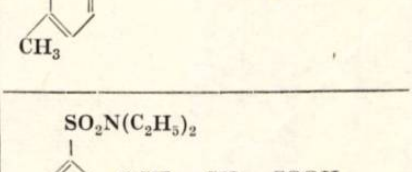
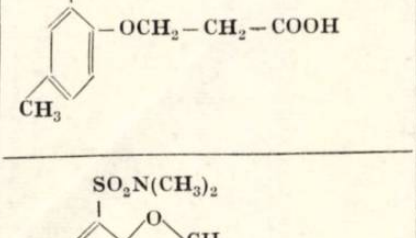
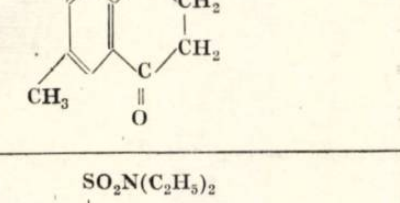
Institutul politehnic, Iași,
Catedra de industrii organice

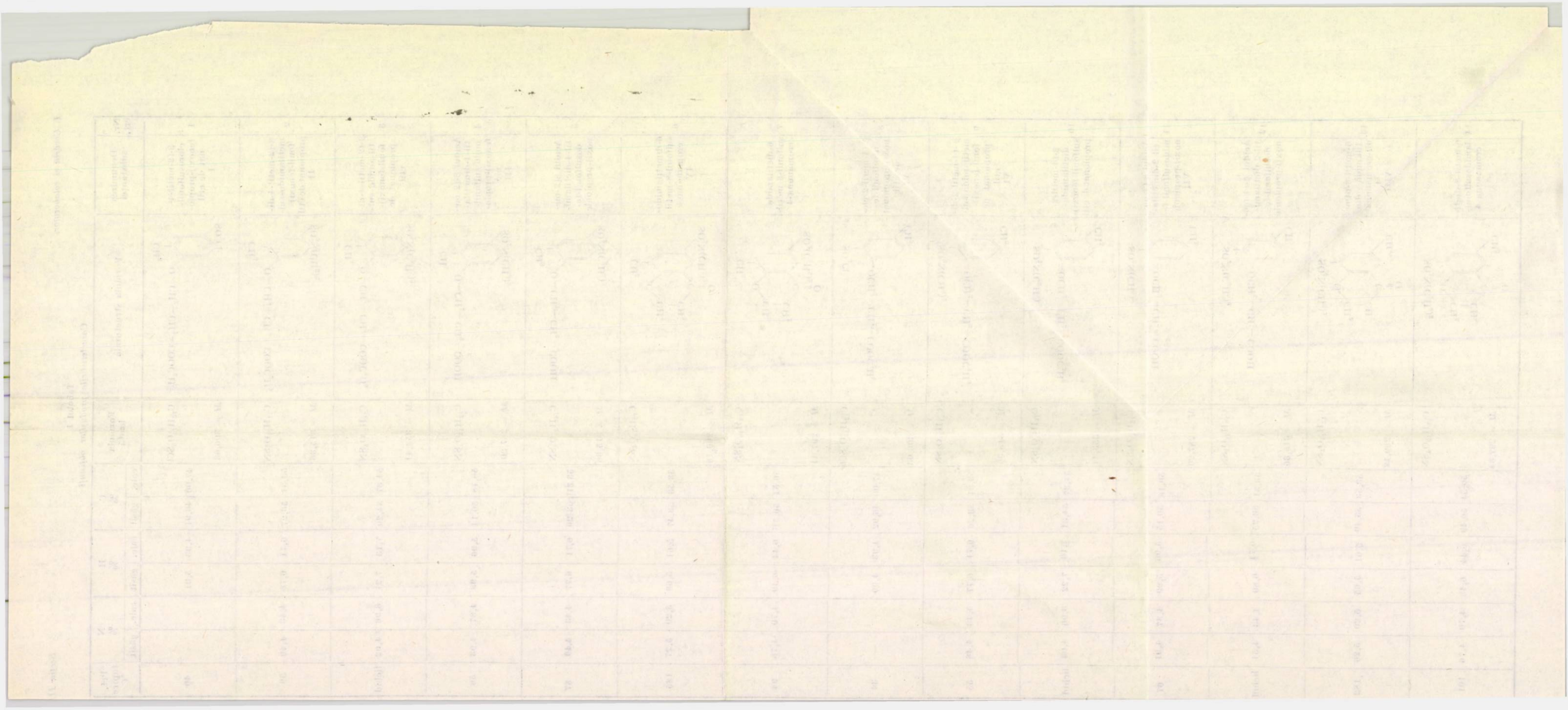
BIBLIOGRAFIE

1. Lush B. G., Proc. British Weed Control, **1**, 625 (1956).
2. Botez Gh., Oniscu C., Merică E., Gorea C., Bul. Inst. polit. Iași, XIII(XVII), *1 — 2*, 257 (1967).
3. Botez Gh., Cocârlă I., Mazilu I., Nicu M., Bul. Inst. polit. Iași, s. III, Chimie, XVIII(XXII), *3 — 4*, 107(1972).
4. Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, VI(X), *3 — 4*, 133 (1960).
5. Fredga A., Arkiv Kemi, **11**, 23 (1957).
6. Fischer D. V., Porrit S. W., Canad. J. Agr. Sci., **34**, 65(1954).
7. Popa C., Drimuș R., *Chimia produselor fitofarmaceutice*. Buc., 1965, 328.
8. Powell O., J. Am. Chem. Soc., **45**, 2711 (1923).
9. Pfeiffer R., B., **208**, 57 (1924).
10. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu aplicată în chimia oganică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.

Tabelul 1

Caracteristicile produșilor obținuți

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula structurală	Formula brută	C % calc.	C % găsit	H % calc.	H % găsit	N % calc.	N % găsit	Pct. topire °C
1	β-(2-metil-4-clorosulfonil-fenoxi)-propionat de etil I		$C_{12}H_{15}O_5SCl$ $M = 306,63$	47,00	46,91	4,93	5,01	—	—	**40**
2	β-(2-metil-4-dimetilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil II		$C_{14}H_{21}O_5SN$ $M = 315,36$	53,31	53,27	6,71	6,78	4,43	4,49	59
3	β-(2-metil-4-dietil-amido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil		$C_{16}H_{25}O_5SN$ $M = 353,41$	54,37	54,29	7,13	7,21	3,96	4,02	lichid
4	Acidul β-(2-metil-4-dimetilamido sulfonil-fenoxi)-propionic III		$C_{12}H_{17}O_5SN$ $M = 287,20$	50,18	50,14	5,96	5,98	4,87	4,93	56
5	Acidul β(2-metil-4-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionic		$C_{14}H_{21}O_5SN$ $M = 315,36$	53,31	53,26	6,71	6,77	4,43	**4,49**	87
6	6-dimetilamido-sulfonil-8-metil-cromanona-4 IV		$C_{12}H_{15}O_4SN$ $M = 269,18$	53,53	53,47	5,61	5,68	5,20	5,27	185
7	6-dietilamido-sulfonil-8-metil-cromanona-4		$C_{14}H_{19}O_4SN$ $M = 297,34$	56,54	56,51	6,44	6,49	4,70	4,78	94
8	β-(4-metil-2-clorosulfonil-fenoxi)-propionat de etil V		$C_{12}H_{15}O_5SCl$ $M = 306,63$	47,00	46,92	4,93	4,96	—	—	34
9	β-(4-metil-2-dimetilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil VI		$C_{14}H_{21}O_5SN$ $M = 315,36$	53,31	53,26	6,71	6,77	4,43	4,48	55
10	β-(4-metil-2-dietilamido-sulfonil-fenoxi)-propionat de etil		$C_{16}H_{25}O_5SN$ $M = 353,41$	54,37	54,31	7,13	7,22	3,96	4,04	lichid
11	Acidul β-(4-metil-2-dimetilamidosulfonil-fenoxi)-propionic VII		$C_{12}H_{17}O_5SN$ $M = 287,20$	50,18	50,15	5,96	5,99	4,87	4,91	67
12	Àcidul β-(4-metil-2-dietilamidosulfonil-fenoxi)-propionic		$C_{14}H_{21}O_5SN$ $M = 315,36$	53,31	53,25	6,71	6,80	4,43	4,51	lichid
13	6-metil-8-dimetilamido-sulfonil-cromanona-4 VIII		$C_{12}H_{15}O_4SN$ $M = 269,18$	53,53	53,49	5,61	5,65	5,20	5,26	182
14	6-metil-8-dietilamidosulfonil-cromanona-4		$C_{14}H_{19}O_4SN$ $M = 297,34$	56,54	56,49	6,44	6,48	4,70	4,76	101



N SULFONAMIDEN DER β-PHENOXY-PROPIONSÄURE STAMMENDE CHROMANONE (II)

(Zusammenfassung)

Nachdem wir die Forschungen in Bezug auf die Verbindungen der Phenoxy-pro-ısäure derivate forgesetzt haben [3], erhielten wir die sulfonamidierten Derivate : β-(2-Metyl-Phenoxy)-propion- und β-(4-Methyl-Phenoxy)-propionsäuren, die durch yklisierung die Chromanone ergaben.

Die synthetisierten Produkte sind in der Tabelle 1 vorgestellt und ihre Struktur ist durch IR-Spektren charakterisiert.

Einige dieser Verbindungen, die hier angeführt wurden, könnten wachstumsfördernde Eigenschaften für die Pflanzen haben.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

D. K. 66.095.2 : 547.314.2

STUDIUM DER POLYMERISATION VON AZETYLENDERIVATEN

XX. Mitteilung

CHARGE-TRANSFER KOMPLEXE AUF DER BASIS VON POLYPHENYLAZETYLEN

VON

CRISTOFOR SIMIONESCU,

Mitglied der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien

SVETLANA DUMITRESCU und M. DĂRÂNGĂ

1. Einführung

Die konjugierten Doppelbindungen der Polyphenylazetylenkette verleihen dieser die Eigenschaften eines Elektronendonators, so daß sie in Anwesenheit von Molekülen mit elektronegativem Charakter fähig ist, Verbindungen von der Art der Charge-Transfer Komplexe (CTK) zu bilden. In solchen Stoffen polarisieren sich die Donatorenmoleküle so stark, daß ihre Valenzelektronen in die Bewegungssphäre auch Akzeptorenmoleküle einbeziehen und so Bindungen eingehen, die einen intermediären Charakter zwischen kovalenten und ionischen Bindungen vorstellen. Die teilweise oder sogar volständige Übertragung der elektrischen Ladungen wird von einer Modifizierung der paramagnetischen Eigenschaften begleitet ; dies ist experimentell nachgewiesen [1].

C h a r e n t e n a y und Mitarbeiter [2] haben die Zusammensetzung und das Verhalten von CTK-en studiert, bei denen der Donator ein makromolekularer Stoff ist. Sehr oft wird als elektronenaufnehmende Komponente Jod verwendet [3]...[5].

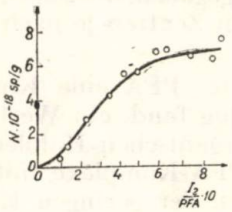


Abb. 1. — Veränderung der Anzahl paramagnetischer Zentren des PFA/ /Jod-Komplexes in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Mischungsbestandteile.

P e n k o w s k i, K r u g l i a k o w und K u z [6]...[8] haben festegestellt, daß die Anzahl der paramagnetischen Zentren von Komplexen auf Basis von Polyphenylazetylen (PFA) und Jod mit dem Molverhältnis J_2/PFA bis auf der Wert von 0,6 ansteigt ; dann bleibt sie konstant (Abb. 1).

Interessante Studien wurden von Slough [9]...[11] an Polymeren mit dielektrischen Eigenschaften angestellt. Er stellte fest, daß im allgemeinen die Anwesenheit des Akzeptors kein fühlbares Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit bedingt.

2. Experimenteller Teil

Von PFA als Partner mit elektronenabgebenden Eigenschaften ausgehend wurden eine Anzahl CTK in Mischung mit Stoffen von Elektronenakzeptorcharakter wie Chloranil, Antimon (III)-chlorid, Jod und Tetracyanäthylen hergestellt.

PFA wurde nach Literaturangaben [12] durch Polymerisation des Monomeres (Phenylazetylen) in Gegenwart eines in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Katalysatorkomplexes aus Triäthylaluminium und Vanadylazeltyazetonat erhalten. Das auf diese Weise erhaltene Oligomer ist durch einen mittlern Polymerisationsgrad $\overline{P}_n = 5$ charakterisiert (kryoskopisch bestimmt).

Zur Bereitung der CTK wurde eine Einfache Methode verwendet, die auf der Auflösung der elektronenabgebenden und der elektronenaufnehmenden Komponente in geeigneten Lösungsmitteln beruht, worauf eine Vermengung (in bestimmten Verhältnissen) der Lösungen und die Entfernung des Lösungsmittels durch irgend ein Verfahren folgten [13]...[16]. Je nach der Natur der beiden Reaktionspartner des CTK wurden folgende, vorher gereinigte, Lösungsmittel verwendet: Benzol, Toluol, *o*-Xylol und Azeton. Nachdem die Komplexierung stattgefunden hat, wurden die Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt. Dann wurden die Proben durch Trocknung in einem Trockenschrank bei 40°C auf Gewichtskonstanz gebracht.

Um die paramagnetischen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe festzustellen, wurden die Elektronenspinresonanzspektren an einem VARIAN Spektrometer, E-12, USA, aufgenommen. Die Konzentration der paramagnetischen Teilchen wurde durch doppelte graphische Integration bestimmt. In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, die zeigen, in welcher Weise die Konzentration der paramagnetischen Zentren je nach der Natur des elektronenaufnehmenden Stoffes variiert.

Während man für das nichtkomplexierte PFA eine Konzentration an paramagnetischen Teilchen von $12{,}9.10^{18}$ sp/g fand, ein Wert, der sich in die normalen Grenzen einordnet, die den organischen Halbleitern eigentümlich sind (10^{17} ...10^{19} sp/g), geben die PFA-Komplexe mit Chloranil ESR-Signale von kleineren Werten. Dies kann der geringen Elektronegativität des Chloranils und demgemäß der schwachen Donator—Akzeptor-Reaktion zugesprochen werden. Wenn man das Molverhältnis von Chloranil/ /PFA von 0,2 nach 0,6 verlagert, beobachtet man ein lineares Zurückgehen der Konzentration der paramagnetischen Zentren; vom Werte von 0,6

Tabelle 1

Elektronenabgebender Stoff *D*	Elektronenakzeptierender Stoff *A*	Molverhältnis *A/D*	Konzentration der paramagnetischen Teilchen sp/g
PFA	—	0	$12,9.10^{18}$
	Chloranil	0,2	$9,6.10^{18}$
		0,4	$6,3.10^{18}$
		0,6	$4,5.10^{18}$
		0,8	$4,3.10^{18}$
		1,0	$4,2.10^{18}$
	Antimon (III)-chlorid	0,2	$18,6.10^{18}$
		1,2	$16.0.10^{18}$
	Mg-perchlorat	0,6	$5,8.10^{18}$
	NH_4-perchlorat	0,6	$5,4.10^{18}$
	Jod	0,6	$48,8.10^{18}$
	Tetracyanäthylen	0,6	$13,1.10^{18}$

an, bleibt aber die Intensität des ESR-Signales praktisch unverändert (Abb. 2).

Es ist zu entnehmen, daß der Mindestwert der Spinkonzentration einem CTK entspricht, der 0,6 Mol Chloranil auf 1 Mol Baueinheit der Polydonator-Kette enthält. Es ist der von Penkowski beobachtete Umstand zu bemerken [8], daß bei den PFA-Komplexen mit Jod dasselbe Molverhältnis einer Höchstzahl unpaarer Spins entspricht; dies bedeutet, daß das Molverhältnis 0,6 einem beständigen Komplex zuzuordnen ist, wenn das Polyphenylazetylen die Rolle eines Donatorbestandteiles erfüllt.

Der Austausch des Chloranils durch einem andern Akzeptor mit ausgeprägtern elektronegativen Eigenschaften, wie Jod und Antimon (III)-chlorid, bedingt eine Verstärkung des Elektronenspinresonanzsignals.

Bei dem von uns erhaltenen PFA—Jod-Komplex ist die Konzentration der unpaare Spins um einige Größenordnungen der von Penkowski angegebenen [8] überlegen. Dieser Unterschied im Verhalten liesse sich entweder durch die verschiedene Molekularmasse des PFA (Polymere mit längeren konjugierten Ketten besitzen eine ausgeprägtere elektronenabgebende Fähigkeit [6]) oder aber durch die Verwendung von verschiedenen Bereitungsmethoden des Komplexes erklären, die unbestreitbar den Diffusionsmechanismus des Jods in die Masse des Polymers beeinflussen.

Die übrigen elektronenaufnehmenden Stoffe, wie Tetrazyanäthylen, Magnesiumperchlorat und Ammoniumperchlorat, die wir verwendet haben, beeinflussen die magnetischen Eigenschaften des Polyphenylazetylens nicht wesentlich.

Im allgemeinen stellen die ESR-Spektren der durch die Zwischenwirkung Donator — Akzeptor des PFA mit den von uns verwendeten elektronenaufnehmenden Stoffen (Abb. 3) eine schmale Linie von 5...10 Gauss vor und es mangelt die Überfein-Struktur; dies deutet eine starke Elektronenverschiebung mit unverkoppelten Spins an. Die schmale Linie tritt auch im ESR-Spektrum des PFA auf; dies ist eine charakteristische Eigenschaft des Polydonatormoleküls.

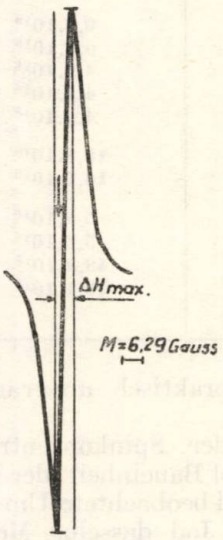


Abb. 2. — Die Veränderung der Konzentration der paramagnetischen Zentren in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Bestandteile beim Charge-Transfer Komplex Polyphenylazetylen — Chloranil.

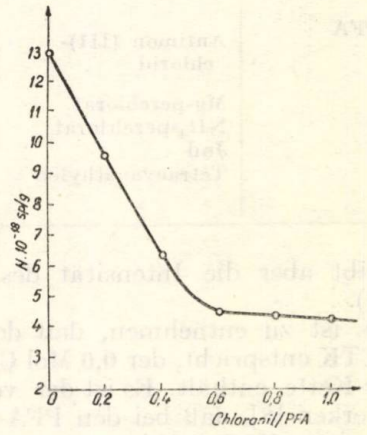


Abb. 3. — ESR-Spektrum des Charge - Transfer Komplexes PFA — Antimon (III)-chlorid.

3. Schlußfolgerungen

1. Während Jod und Antimon (III)-chlorid bei der Komplexierung mit PFA eine Intensivierung des ESR-Signals des PFA bedingen, beeinflußen die anderen verwendeten elektronenaufnehmenden Stoffe, wie Tetracyanäthylen, Chloranil, Magnesium- und Ammoniumperchlorat die magnetischen Eigenschaften des Polydonators nicht.

2. Das Molverhältnis $A/D = 0{,}6$ gestatet die Bildung eines Komplexes von maximaler Beständigkeit.

3. Die Linienform in den ESR-Spektren der von uns erhaltenen CTK ähnelt mit denen aus dem Molekül des Polydonators (PFA).

Eingegangen am 6. Januar 1973

Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien,
Institut für Makromolekulare Chemie „Petru Poni", Jassy

LITERATURVERZEICHNIS

1. Инокути Х., Акамату Х., *Электропроводность органических полупроводников* (aus japonisch übersetzt). Иностлитиздат, М., 1963.
2. Charentenay F. X., Castel P., Teyssie Ph., Rev. de l'Inst. Fr. du Pétrole et Ann. des comb. liquides, **9**, 1226 (1963).
3. Inoue A., Imoto E., Bull. Univ. Osaka Prefekt., **10**, 61 (1961); C.A., **57**, 195 (1961).
4. Bersohn R., Isenberg I., J. Chem. Phys., **35**, 1640 (1961).
5. Hastings S. H., Franklin J. L., Schiller J. C., Matsen F. A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2900 (1953).
6. Пенковский В. В., Теорет. и экспер. хим., **1**, 818 (1965).
7. Пенковский В. В., Теорет. и экспер. хим., **3**, 106 (1967).
8. Пенковский В. В., Куц В. С., Теорет. и экспер. хим., **1**, 254 (1965).
9. Slough W., Ubbelhode A. R., J. Chem. Soc., 983 (1957).
10. Slough W., Trans. Faraday Soc., **58**, 2360 (1962).
11. Slough W., Trans. Faraday Soc., **59**, 2445 (1963).
12. Dumitrescu Sv., Dissert., TH Jassy, Rumänien (1968).
13. Brass K., Klar E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **65**, 1660 (1932).
14. Kronick P. L., Mortimer M., Labes, J. Chem. Phys., **35**, 2016 (1962).
15. Znike A., Pongratz A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **69**, 1591, 1977 (1936); Ibid., **70**, 214 (1937).

STUDIUL POLIMERIZĂRII DERIVAŢILOR ACETILENICI

Nota XX

Complecşi cu transfer de sarcină pe bază de polifenilacetilenă

(Rezumat)

Plecînd de la polifenilacetilenă, ca partener cu proprietăţi electronodonoare, s-au preparat o serie de complecşi cu transfer de sarcină, în amestec cu substanţe cu caracter electronoacceptor ca: cloranil, triclorură de stibiu, perclorat de magneziu, perclorat de amoniu, iod şi tetracianetilenă. S-a urmărit modul în care se reflectă natura partenerului electronoacceptor şi raportul molar al componentelor din amestecul iniţial asupra comportării în cîmp magnetic a produşilor rezultaţi în urma reacţiei de complexare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C.Z. 665.1; 677.21

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENŢA CERURILOR BUMBACULUI ASUPRA UNOR INDICI FIZICO-CHIMICI ŞI FIZICO-MECANICI AI FIBREI*)

DE

MIŞILIM GRINDEA şi ELENA ILIESCU

1. Introducere

Dintre fibrele naturale, bumbacul continuă să fie încă materia primă de cea mai mare importanţă [1]. Fibra de bumbac conţine : a) o componentă principală, celuloza, care reprezintă 88...96% din totalul greutăţii ei, b) o fracţiune mai mică, necelulozică.

Alături de studiul structurii şi a proprietăţilor celulozei pure se impune şi studiul substanţelor necelulozice care o însoţesc, cunoscute sub numele de însoţitori ai celulozei, incruste sau impurităţi ale celulozei.

Componenţii necelulozici sînt conţinuţi în cea mai mare proporţie în învelişul exterior şi în lumen [2]. În părţile exterioare se găsesc cerurile împreună cu o membrană coerentă constituită din pectine şi alţi componenţi minori necelulozici. Membrana din interiorul bumbacului constă în mare parte din reziduurile proteice ale protoplasmei; de asemenea aici se găsesc depozitate şi materiile minerale.

Dintre incruste, cerurile reprezintă un grup important de constituenţi ai fibrei, ele fiind socotite mult timp principala şi unica cauză a hidrofobiei bumbacului.

În cercetarea cerurilor bumbacului s-au angajat o serie de cercetări [3], dar progrese importante s-au putut obţine începînd cu lucrările lui Hornuff şi Richter [4]

S-a stabilit o corelaţie între suprafaţa specifică a fibrei de bumbac şi cantitatea de ceruri conţinută de sortul respectiv, bumbacul mai fin avînd un procentaj de ceară mai mare [5].

Iniţial s-a considerat că fibra de bumbac ar avea o cuticulă constituită dintr-o peliculă ceroasă de forma unui înveliş, iar ceara s-ar găsi într-un strat subţire de grosime constantă pe suprafaţa fibrei (0,015...0,025 μ). Această interpretare ar explica şi rolul cerii în filarea bumbacului, în sensul reducerii coeficientului de frecare de la 0,7 la 0,25.

Lucrările efectuate ulterior au modificat în mare măsură aceste concepţii. P.P. Viktorov a arătat că după măcinarea puternică a celulozei din fibra de bumbac, se măreşte mult cantitatea de ceruri extrasă cu dizolvanţi organici [7]. În consecinţă aceşti componenţi ai peretelui celular există nu numai la suprafaţa fibrei, ci şi în interiorul ei.

---

*) Prezentată la cel de al IV-lea Simpozion de Chimia şi tehnologia celulozei, Iaşi—Suceava, 28 septembrie—2 octombrie 1971.

Unii cercetători admit că substanţele ceroase contribuie, printre altele, şi la hidrofobia bumbacului brut, adică la o absorbţie şi o udare limitată [8]. L. K o l l m a n a stabilit, însă, că creşterea capacităţii de sorbţie a apei nu este proporţională cu degresarea fibrei [9].

Nu este însă complet elucidată relaţia dintre conţinutul de ceruri şi rezistenţa fibrei [10].

Pentru determinarea cerurilor bumbacului au fost propuse numeroase metode care diferă după procedeul sau tipul solventului folosit. Astfel, s-a propus să se efectueze un pretratament cu HCl, în scopul de a se distruge structura fibroasă [11], [12], apoi o extracţie cu solvenţi organici. Cu ajutorul acestei metode se poate obţine cel mai înalt conţinut de ceruri.

O altă metodă constă în dizolvarea celulozei din bumbacul crud cu ajutorul soluţiei cupro-amoniacale şi apoi extragerea cerurilor cu eter de petrol—cloroform (1,5:1).

M. L u d t k e [13] a utilizat un extractor Twisselmann şi clorură de metilen ca solvent, mai puţin inflamabil. Clorura de metilen este indicată în normele britanice [14], pentru eliminarea uleiurilor, cerurilor şi grăsimilor din bumbac. Alţi autori recomandă benzenul, tetraclorura de carbon, eterul de petrol, alcoolul etilic [16], [17].

J. V. H o r n u f f şi H. R i c h t e r [18] propun o extracţie repetată a fibrelor cu un amestec de 1 : 1 eter etilic şi clorură de metilen, iar în final cu eter etilic.

I. P o l c i n şi M. S a n i k o v a [19] constată că amestecul de alcool etilic — benzen (65 : 35 în volume) este cel mai bun agent de extracţie, deoarece acest amestec este azeotropic, nu-şi schimbă compoziţia la recirculare sau recuperare.

În lucrarea de faţă ne-am propus să stabilim unele corelaţii între conţinutul de ceruri şi rezistenţa de rupere la torsionare, sarcina de rupere la tracţiune, repriză.

S-au analizat două sorturi de fibre de bumbac, de provenienţe diferite: sortul *1* — bumbac iranian Gabo, sortul *2* — bumbac sovietic 3A.

Unele analize s-au efectuat şi pe ţesătura obţinută din aceste două sorturi de bumbac, într-un amestec de 1 : 1.

2. Rezultate şi discuţii

Tabelul 1 conţine date referitoare la conţinutul de ceruri găsit pentru cele două sorturi de bumbac şi pentru ţesătura obţinută din ele, prin extracţie cu diferiţi solvenţi.

Conţinutul de ceruri variază în limite destul de largi, de la 0,348 la 1,559% pentru sortul *1* (cu fineţea fibrei de 1,64 den) şi între 0,768...1,966% pentru sortul *2* (cu fineţea fibrei de 1,9 den)

În ambele cazuri se observă că cea mai redusă acţiune de extracţie o are tetraclorura de carbon, iar cea mai energică, alcoolul etilic.

Pentru ţesătură, datele se plasează la valori intermediare faţă de cele două sorturi componente.

Acţiunea selectivă a solvenţilor faţă de cerurile bumbacului ne-a sugerat ideea urmăririi influenţei mărimii moleculei de solvent, în extracţie. În acest sens s-a observat acţiunea de extracţie a fiecărui membru din două serii omoloage de solvenţi : a) seria I, constituită din alcooli normali (alcool metilic, alcool etilic, alcool propilic, alcool butilic, alcool pentilic); b) seria II, formată din clorură de metilen, cloroform, tetraclorură de carbon.

Tabelul 1

Conţinutul de ceruri (%)

Nr. crt.	Solventul folosit la extracţie	Bumbac iranian (sort *1*)	Bumbac sovietic 3A (sort *2*)	Ţesătura (sort *3*)
1	Tetraclorură de carbon	0,348	0,768	0,63
2	Eter etilic	0,531	1,116	0,979
3	Benzen	0,495	0,693	0,979
4	Alcool etilic	1,559	1,996	
5	Eter de petrol	0,56	1,205	0,642
6	Cloroform	0,576	0,954	0,792
7	Clorură de metilen	0,718	1,512	1,304
8	Eter de petrol — — cloroform (1,5 :1)	0,68	1,624	0,916
9	Benzen — alcool etilic (35 : 65)	0,948	0,965	1,105

Tabelul 2

Conţinutul de ceruri (%) prin extracţie cu solvenţii seriei I

Sort	Alcool metilic CH_3OH	Alcool etilic CH_3CH_2OH	Alcool propilic $CH_3(CH_2)_2OH$	Alcool butilic $CH_3(CH_2)_3OH$	Alcool pentilic $CH_3(CH_2)_4OH$
1	1,449	1,559	1,312	0,747	0,651
2	1,892	1,966	1,5	1,005	0,695

Tabelul 3

Conţinutul de ceruri (%) prin extracţie cu solvenţii seriei II

Sort	Clorură de metil CH_3Cl	Clorură de metilen CH_2Cl_2	Cloroform $CHCl_3$	Tetraclorură de carbon CCl_4
1	—	0,718	0,576	0,348
2	—	0,1512	0,954	0,768

Acţiunea primului termen din seria II (clorura de metil) nu a fost cercetată.

Analizînd rezultatele din tabelul 2 se observă că pentru ambele serii acțiunea de extracție a cerurilor scade cu creșterea moleculei de solvent organic. Astfel, la prima serie conținutul de ceruri extras este cel mai mare în cazul folosirii alcoolului metilic (1,449%, respectiv 1,892%) și scade odată cu creșterea moleculei, pînă la 0,651%, respectiv 0,695% la alcoolul pentilic.

La cea de a doua serie omoloagă rezultatele sînt analoge ; conținutul de ceruri extras scade de la 0,718%, respectiv 1,512% în cazul clorurii de metilen, la 0,348% respectiv 0,768% în cazul tetraclorurii de carbon.

Tabelul 4

Conținutul în azot (%) al fibrelor, după extracțiile cu solvenții seriei I

Sort	Material extras cu alcool metilic	Material extras cu alcool etilic	Material extras cu alcool propilic	Material extras cu alcool butilic	Material extras cu alcool pentilic	Material neextras
1	0,1625	0,1555	0,1975	0,2081	0,2395	0,280
2	0,1730	0,1562	0,2100	0,2347	0,2400	1,292

O aparentă anomalie o prezintă alcoolul etilic, care indică un conținut de ceruri mai mare decît cel extras de alcoolul metilic – alcool cu moleculă mai mică. Această abatere de la șirul descrescător al cantităților extrase se observă, pentru ambele sorturi, în cazul alcoolului etilic. Ea poate fi explicată prin faptul că alcoolul etilic extrage și o anumită parte din proteinele bumbacului. Acest fapt, observat și de M a r s c h și C o l l [20], este în concordanță și cu conținutul mai mic de azot găsit după extracția cu alcool etilic (v. tabelele 5 și 6).

Acțiunea selectivă a solvenților asupra cerii bumbacului dovedește existența ei nu numai în peretele primar ci și în interiorul fibrei. Cu cît molecula de solvent crește, accesibilitatea ei în interiorul fibrei scade și conținutul de ceruri extras scade.

Tabelul 5

Conținutul în azot (%) al fibrelor, după extracțiile cu solvenții seriei II

Sort	Extras cu clorură de metilen	Extras cu cloroform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
1	0,2059	0,2059	0,2185	0,2800
2	0,2137	0,2234	0,2097	0,2920

Dacă cerurile s-ar găsi numai în peretele primar, mărimea moleculei de solvent nu ar exercita nici o influenţă.

S-a studiat, în continuare, rolul de lubrifiant al cerurilor bumbacului, cunoscut din influenţa acestora asupra filabilităţii. Ţinînd seama că un conţinut diferit de ceruri influenţează în mod diferenţiat flexibilitatea fibrelor, s-a recurs, în acest scop, la urmărirea rezistenţei de rupere la torsionare a ambelor sorturi de fibre, decerate în condiţii diferite.

Rezultatele, exprimate prin torsiunea la rupere şi unghiul de rupere la torsionare, sînt redate în tabelele 6 şi 7.

Tabelul 6

Torsiunea de rupere a fibrelor, extrase cu solvenţii seriei I

Sort	Extras cu alcool metilic	Extras cu alcool etilic	Extras cu alcool propilic	Extras cu alcool butilic	Extras cu alcool pentilic	Neextras
1	117,6	115,2	120,08	129,8	140,09	163,8
2	122	119,7	124,3	131,36	134	144

Tabelul 7

Torsiunea de rupere a fibrelor, extrase cu solvenţii seriei II

Sort	Extras cu clorură de carbon	Extras cu cloroform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
1	125,8	132	140,1	163,8
2	114,9	136	140	144,08

Torsiunea de rupere este exprimată în rotaţii, rezultatele constituind media a 30 de determinări.

Urmărind seriile de valori din tabelele 6 şi 7 se poate observa o creştere a rezistenţei la torsionare pentru ambele sorturi de bumbac, extrase cu cele două serii omoloage de solvenţi. Astfel, la prima serie rezistenţa la torsionare creşte de la 117,6 pentru sortul *1*, extras cu alcool metilic, respectiv 112 pentru sortul *2*, la 140,09, respectiv 134, pentru materialul extras cu alcool pentilic, şi este maximă la materialul neextras (163,8, respectiv 114,08).

Situaţia este asemănătoare şi pentru fibrele extrase cu cea de a doua serie de solvenţi, şirul de valori crescînd de la 125,8 respectiv 114,9, la materialul extras cu clorură de metilen, la 163,8, respectiv 144,08, la materialul neextras.

Rezistența de rupere la torsionare se poate exprima și prin unghiul de rupere la torsionare, cu ajutorul relației :

$$\operatorname{tg} \alpha = 2{,}8 + 9 \frac{l_m}{T} \sqrt{N_m \gamma},$$

unde : l_m — lungimea de fibră cuprinsă între cleme, [cm], N_m — finețea fibrei, [număr metric], γ — densitatea fibrei, [g/cm^3], T — număr de torsiuni suportat de fibră pînă în momentul ruperii.

Se observă că cu cît unghiul de rupere la torsiune este mai mic flexibilitatea fibrelor este mai mare, conținutul de ceruri extrase este mai mic, fibra conținînd o cantitate mai mare de ceruri.

În cazul cînd se exprimă rezistența la torsiune prin unghiul de rupere la torsiune, șirurile de valori sînt descrescătoare, ele exprimînd, în final, flexibilități diferite, la conținuturi de ceruri diferite (v. tabelele 8 și 9).

Tabelul 8

Unghiul de rupere la torsionare, la fibrele extrase cu solvenții seriei I

Sort	Extras cu alcool metilic	Extras cu alcool etilic	Extras cu alcool propilic	Extras cu alcool butilic	Extras cu alcool pentilic	Neextras
1	81° 6′	81°10′	80°50′	80°30′	79°20′	74°40′
2	80°45′	81°	80°40′	80°6′	80°	79°10′

Tabelul 9

Unghiul de rupere la torsionare, la fibrele extrase cu solvenții seriei II

Sort	Extras cu clorură de metilen	Extras cu cloroform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
1	80°35′	80°	79°25′	77°40′
2	81°18′	79°45′	79°25′	79°10′

Următoarele serii de date, cuprinse în tabelele 10...13, exprimă rezistențele de rupere la tracțiune, determinate din diagramele efort—alungire, ale fibrelor extrase cu solvenții celor două serii omoloage.

O primă observație se referă la faptul că fibrele cu un conținut mai mare de ceruri (conținut extras mai mic), au sarcina de rupere mai mică, astfel că pentru materialul crud s-a obținut cea mai mică sarcină de rupere. Acest

Tabelul 10

Variația indicilor fizico-mecanici la fibrele extrase cu solvenții seriei I (sort *1*)

Indice	Extras cu alcool metilic	Extras cu alcool etilic	Extras cu alcool propilic	Extras cu alcool butilic	Extras cu alcool pentilic	Neextras
Rezistența [gf/fibră]	5,1	5,32	5,16	5,0	4,68	4,08
Alungirea [%]	8,4	10,5	8,4	9,2	8,9	11,2
Tenacitatea [gf/den]	3,1	3,14	3,05	3,05	2,85	2,45

Tabelul 11

Variația indicilor fizico-mecanici la fibrele extrase cu solvenții seriei II (sort *1*).

Indici	Extras cu clorură de metilen	Extras cu clorform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
Rezistența [gf/fibră]	5,2	5,02	4,5	4,08
Alungirea [%]	10,4	8,8	9	11,2
Tenacitatea [gf/den]	3,1	3	2,7	2,45

Tabelul 12

Variația indicilor fizico-mecanici la fibrele extrase cu solvenții seriei I (sort *2*)

Indici	Extras cu alcool metilic	Extras cu alcool etilic	Extras cu alcool propilic	Extras cu alcool butilic	Extras cu alcool pentilic	Neextras
Rezistența [gf/fibră]	6,3	7,08	6,24	6,12	6,06	4,50
Alungirea [%]	8,8	10,8	9,2	10,8	10,4	11,2
Tenacitatea [gf/den]	3,8	4,3	3,8	3,7	3,7	2,3

Tabelul 13

Variaţia indicilor fizico-mecanici la fibrele extrase cu solvenţii seriei II (sort 2)

Indici	Extras cu clorură de metilen	Extras cu cloroform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
Rezistenţa [gf/fibră]	6,24	5,28	4,86	4,50
Alungirea [%]	10,6	10	10	11,2
Tenacitatea [gf/den]	3,8	3,2	2,9	2,3

aspect s-ar putea explica prin faptul că în cerurile bumbacului sînt înglobate şi o parte din celelalte impurităţi ale bumbacului (pectice, proteice, săruri). Prezenţa lor în fibră are drept efect valori ale densităţii liniare mai mari ca în cazul fibrelor decerate. Scăderea, la decerare, a densităţii liniare, favorizează alunecarea fibrelor la tracţiune, obţinînd ruperea la o valoare mai mare a sarcinii [6].

Admiţînd existenţa cerii şi în interiorul fibrei, fapt pus în evidenţă de noi prin încercările efectuate, se poate explica creşterea sarcinii de rupere a fibrelor extrase prin considerarea cerii ca şicană mecanică între fibrile. În acest caz Dolmetsch [22] admite următoarea explicaţie. Cînd o zonă din fibră, neordonată, este supusă unei tensiuni datorită unei forţe de tracţiune exterioară, elementele din fibră conţinute în această zonă se întind pe direcţia tracţiunii şi alungirii pînă ce acţiunea forţei exterioare este divizată în mod uniform, putînd astfel face faţă unei solicitări ridicate. În cazul, însă, cînd deplasarea reciprocă a fibrilelor izolate este împiedicată de existenţa cerurilor, eliminîndu-se astfel parţial posibilitatea de a se orienta în direcţia forţei de tracţiune, atunci această fibră va putea suporta o fracţiune redusă din sarcina aplicată.

După eliminarea cerurilor, prin extracţie cu solvenţi, rezistenţa la rupere a fibrelor creşte.

Tenacitatea, raportul între sarcina de rupere la tracţiune şi fineţea fibrelor cresc odată cu extragerea cerurilor din fibre.

Rezultatele obţinute confirmă încă odată modul diferenţiat de extragere a cerurilor de către solvenţii cu molecule diferite ca mărime, deci a repartiţiei cerurilor la suprafaţă şi în interiorul fibrei.

În continuarea lucrării s-a urmărit variaţia reprizei la fibrele extrase cu diferiţi solvenţi faţă de repriza fibrelor netratate.

Pentru extracţie s-au folosit aceleaşi două serii omoloage de solvenţi organici, determinîndu-se reprizele pentru fiecare caz în parte. Rezultatele sînt trecute în tabelele 14 şi 15.

Tabelul 14

Variaţia reprizei la fibrele extrase cu solvenţii seriei I

Sort	Extras cu alcool metilic	Extras cu alcool etilic	Extras cu alcool propilic	Extras cu alcool butilic	Extras cu alcool pentilic	Neextras cu alcool
1	5,49	4,32	6,37	7,03	7,27	7,95
2	3,25	3,8	4,77	5,27	5,33	7,5

Tabelul 15

Variaţia reprizei la fibrele extrase cu solvenţii seriei II

Sort	Extras cu clorură de metilen	Extras cu cloroform	Extras cu tetraclorură de carbon	Neextras
1	3,88	4,02	4,18	7,95
2	3,4	3,44	5,36	7,5

După U r q u h a r t [23] repriza la materialele decerate este mai redusă decît la materialele crude, datorită îndepărtării substanţelor necelulozice incluse în ceară, care în mod normal absorb mai multă apă de cît celuloza pură.

Datele obţinute pentru ambele sorturi confirmă această ipoteză. Astfel, cea mai mare repriză o prezintă, pentru ambele sorturi, materialul crud (7,95%, respectiv 7,5%). Odată cu creşterea conţinutului de ceruri extrase repriza scade, astfel că la ambele sorturi, pentru extracţie cu alcool metilic se obţin valorile cele mai mici (5,49%, respectiv 3,52%), iar la a doua serie, pentru clorura de metilen (3,88%, respectiv 3,4%).

3. Concluzii

S-a studiat influenţa conţinutului de ceruri al bumbacului asupra unor indici ai fibrelor, la două sorturi diferite, stabilindu-se următoarele concluzii :

a) Solventul folosit la extracţie influenţează cantitatea de ceruri extrasă.

b) Mărimea moleculei de solvent influenţează, de asemenea, cantitatea de ceară extrasă. Astfel, în serii omoloage de solvenţi, cei cu moleculă mai mică indică un conţinut de ceruri mai mare. Deci cerurile nu se găsesc repartizate

numai în peretele primar ci și în fibră, domeniu mai greu accesibil. Această afirmație se sprijină pe următoarele determinări efectuate pe fibrele extrase cu serii omoloage de solvenți :

1° Rezistența de rupere la torsionare a fibrelor extrase, exprimată prin torsiune de rupere și unghi de rupere la torsionare. Valorile acestor indici se plasează în serii proporționale cu conținutul de ceruri, deci cu mărimea moleculei de solvent.

2° Sarcina de rupere la tracțiune. Acest indice crește prin decerare cu atît mai mult cu cît mărimea moleculei de solvent este mai mică, deci cu cît conținutul de ceruri este mai mare.

3° Repriza fibrelor. Acest indice scade prin decerare, iar dacă se urmăresc reprizele la fibrele decerate cu serii omoloage de solvenți se obțin serii de valori înlănțuite.

Primită la 20 octombrie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Frieser E. P., Tinctoria, *5*, 143–154 (1968).
2. Yeffries R., Yones D. M., Roberts J. G., Cell. Chem. a. Technol., **3**, 255–274 (1969).
3. Tonn W. H., Schoch E. P., Ind. Eng. Chem., **38**, 413 (1946).
4. Hornuff J. W., Richter H., Faserforschung u. Textiltechnik, **15**, 115, 165 (1964).
5. Владимирова Т.В., ЖПХ, **5**, 594(1968).
6. Pandey S. N., Jyengar R. L., Text. Res. J., **40**, *12*, 1053–1058 (1970).
7. Викторов П. П., Фридлянд Г. И., ЖПХ, **12**, 114 (1939).
8. Frieser E. P., Rev. Text., **37**, 49 (1962).
9. Kollman L., Mell. Text. Ber., **18**, 944 (1937).
10. Rollins O., Burgis S. și colab., Text. Res. J., **29**, 349–355 (1959).
11. Knecht G., Streats G. H., J. Soc. Dyers. Col., **39**, 83 (1923).
12. Fargher R. G., Higginbotham L., J. Text. Inst., **18**, 283 (1927).
13. Ludtke M., Mell. Text. Ber., **36**, 763 (1955).
14. * * * J. Text. Inst., **51**, 660 (1960).
15. Frieser E. P., Z. ges. Textilind., **63**, 1022 (1961).
16. Lecomber L. V., Probert M. E., J. Text. Inst., **16** (1925).
17. Conrad C. M., Ind. Eng. Chem., (Analyst Ed.), **16**, 745 (1944).
18. Polcin Y., Sanicova M., Papir a celulosa, **1** (1962).
19. Marsh P. B., Barker R. și colab., Text. Res. J., **20**, 288 (1950).
20. Rosch M., Mell. Text. Ber., **47**, 952, 1063 (1962).
21. Dolmetch, Mell. Text. Ber., 542–547 (1964).
22. Urquhart A. R., Williams A. M., J. Text. Inst., **15**, 559 (1924).

RESEARCHES CONCERNING THE INFLUENCE OF COTTON WAX ON SOME PHYSICO-MECHANICAL AND PHYSICO-CHEMICAL INDICES OF FIBRES

(Summary)

The paper takles the problem of wax content in two different kinds of cotton, extracted with nine solvents.

The influence of the solvent molecule size on the extracted content of wax has been studied by using two homologous series of solvents.

We have found that the solvents with a big size molecule have a smaller accessibility, extract a smaller quantity of wax and consequently waxes are distributed not only in the primary wall but also inside the fibre.

The extraction of the wax is accompanied by a reduction of the breaking resistance, an increase of the moisture content and of the breaking load and tenacity.

With the studied indices the values are distributed in growing or decreasing successions, proportional to the size of the solvent molecule and consequently the context of wax.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—2, 1973
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 533.243 ; 667.622.332

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE REACŢIILOR DE CULOARE DINTRE COLORANŢI BAZICI ŞI METALE

Nota III

REACŢIA DINTRE ASTRAZONBLAU 5 GL ŞI $AuCl_4$

DE

GH. C. CONSTATINESCU

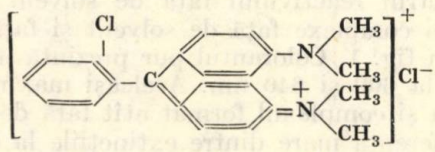
1. Introducere

Studiul reacţiilor de obţinere a complecşilor de cuplare între metale şi reactivi organici prezintă o mare importanţă teoretică şi practică, în stabilirea condiţiilor în vederea fie a microdeterminării elementelor din îngrăşăminte cu microelemente din sol, din ape reziduale, ape maritime, medicamente, fie pentru găsirea de reactivi şi condiţii favorabile de extracţie şi recuperare ale elementelor rare din minereuri sărace sau deşeuri.

Prin studii teoretice valoroase [1], [2] şi tratarea critică a rezultatelor obţinute în literatura acestui domeniu [3] s-au stabilit criterii de alegere a reactivilor şi sistematicii cercetărilor.

În lucrarea de faţă ne propunem să stabilim condiţiile optime de desfăşurare a reacţiei dintre colorantul bazic trifenilmetanic Astrazonblau 5 GL şi ionii de Au(III). Metoda utilizată se bazează pe urmărirea spectrofotometrică a reacţiei de culoare la stabilirea combinaţiilor obţinute în urma extracţiei cu solvenţi organici.

Colorantul Astrazonblau 5 *GL*



$M = 399{,}11$

a fost studiat de diverşi cercetători [4], [5] şi a condus la rezultate promiţătoare pentru introducerea lui în chimia analitică.

Pentru efectuarea determinărilor, reactivul a fost în prealabil purificat prin recristalizări repetate. Puritatea a fost determinată după [6] şi stabilită la 73,6%.

În experienţe preliminarii, s-a încercat reacţia colorantului bazic cu ionii $[AuCl_4]^-$ şi s-au stabilit condiţiile generale de reacţionabilitate.

Reactivul folosit, Astrazonblau 5 *GL*, este total solubil în apă rece şi stabil în timp. Extincţiile soluţiilor apoase şi organice de Astrazonblau 4 *GL* fără adaos de metal sînt stabile în intervale mai largi de timp. Reactivul este stabil la hidroliză, lumină, atmosferă (O_2, CO_2, oxidare).

2. Modul de lucru

În pîlnii de separare sau flacoane cotate de 50 cm^3 se adaugă din biurete soluţiile de Au(III), în volume de 1...5 cm^3, apă bidistilată, acid clorhidric şi soluţia apoasă de colorant, astfel încît volumul total să fie de 10 cm^3. Probele se amestecă puternic timp de 3 min la un agitator orizontal, cu 10 cm^3 solvent (amestec benzen—ciclohexanonă 3 : 1). În mod analog se pregăteşte proba oarbă, cu deosebirea că în locul soluţiei de Au(III) se lucrează cu apă bidistilată. Fotomontarea se efectuează prin decantare după separarea fazelor.

2.1. Reactivi folosiţi

S-au utilizat drept reactivi: a) soluţie $H[AuCl_4]$ 10^{-3} M, 10^{-4} M; b) soluţii Astrazonblau 5 *GL*, 2.10^{-3} M, în apă; c) soluţie HCL 6 N.

Ca solvenţi s-au folosit: a) benzen, $E_1^{640} = 0{,}12$, b) benzen — metiletil-cetonă 2 : 1, $E_1^{640} = 0{,}21$, c) benzen—acetonă 3 : 1, $E_1^{640} = 0{,}20$, d) benzen—ciclohexanonă 3 : 1, $E_1^{640} = 0{,}60$.

Extincţiile au fost stabilite cu spectrofotometrul Spekol, Karl-Zeiss—Jena, în cuve de 1 cm grosime.

3. Rezultate obţinute

3.1. Caracteristica spectrală

Pentru obţinerea caracteristicii spectrale a combinaţiei complexe cercetate s-a determinat spectrul reactivului faţă de solvent în domeniul 400...700 nm, a combinaţiei complexe faţă de solvent şi faţă de reactiv. Spectrul este reprezentat în fig. 1. Colorantul pur prezintă maxime de absorbţie, puţin pronunţate, la 600 şi 640 nm. Aceleaşi maxime, dar mult mai pronunţate, le prezintă şi complexul format atît faţă de solvent cît şi faţă de martor (fig. 2). Diferenţa mare dintre extincţiile la 600 şi 640 nm (de la 0,6...0,7 la reactiv/solvent la 1,6...1,8 la complex/reactiv) indică o bună sensibilitate a reacţiei.

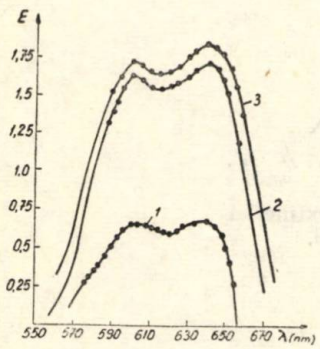


Fig. 1. — Caracteristica spectrală Au(III) 1.10^{-3} M — Astrazonblau 5 *GL* 2.10^{-3} M; solvent benzen — ciclohexanonă 3 : 1.

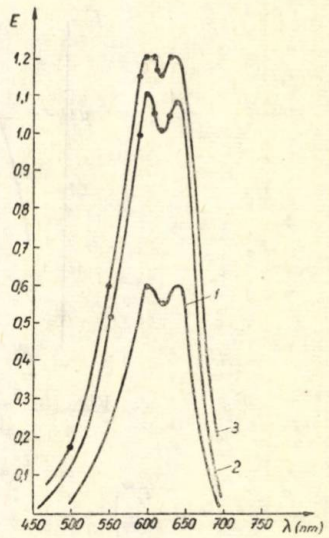


Fig. 2. — Caracteristica spectrală Au(III) 10^{-3} M — Astrazonblau 5 *GL* 2.10^{-3} M; solvent benzen — acetonă: *1* — reactiv — solvent, *2* — complex — reactiv, *3* — complex — solvent.

3.2 Influența pH-ului soluției

Soluția apoasă de $AuCl_3$ este acidă datorită acidului tetracloruric format, puternic disociat. Pentru a păstra domeniul de existență al ionilor $[AuCl_4]^-$ a fost menținut pH-ul soluției puternic acid prin adăugarea de HCl 6 N. Chiar în aceste condiții se obțin medii favorabile de reacție la o normalitate a soluției cuprinsă între 0,6 și 1,2 N cu un maxim la 0,9 N (fig. 3). Modificarea pH-ului în limite de 0,3...0,5 unități modifică extincția abia cu 0,02, ceea ce asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor următoare [7]. Nu s-au întîmpinat dificultăți de reacție care să necesite folosirea unor soluții tampon.

3.3. Influența concentrației reactivului

Influența concentrației reactivului asupra extincțiilor este redată în fig. 4. Începînd de la un ușor exces de reacție se pun în evidență extincții maxime, care se păstrează și în exces mare de reactiv. Totodată această

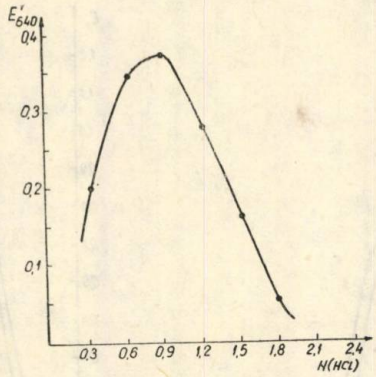


Fig. 3. — Dependenţa extincţiei de pH-ul soluţiei.

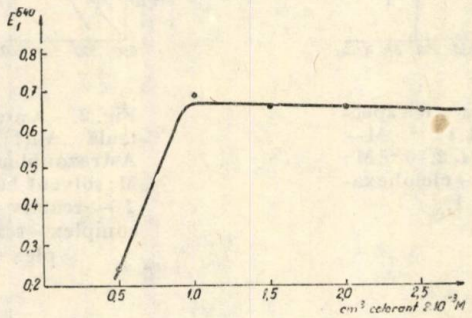


Fig. 4. — Influenţa cantităţii de colorant asupra extincţiei Au(III) 0,5 cm³ 10^{-3} M — Astrazonblau 5 *GL* 2.10^{-3} M; solvent benzen—ciclohexanonă 3 : 1.

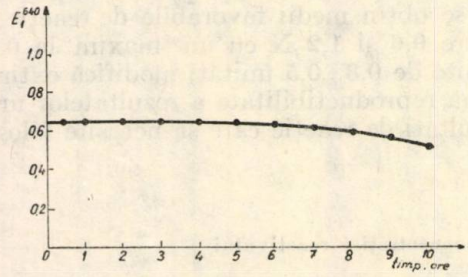


Fig. 5. — Stabilitatea în timp a coloraţiei obţinută din $AuCl_4$ 10^{-3} M şi Astrazonblau 5 *GL* 2.10^{-3} M.

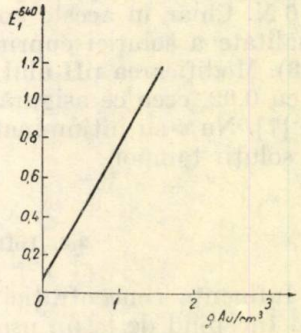


Fig. 6. — Curba de etalonare.

dependență a extincției de concentrație sugerează și un raport de combinare metal—reactiv de 1 : 1, ceea ce confirmă lucrările altor autori [3]. succesiunea adăugirii reactivilor a fost stabilită urmărindu-se acțiunea logică a fiecăruia și apoi verificată prin încercări. Ea este păstrată în toate determinările în ordinea : metal + apă bidistilată + acid clorhidric 6 N + colorant + solvent.

Coloratia obținută este stabilă în interval de 3 ore, descrescînd puțin apoi funcție de timp. Stabilitatea în timp a combinației este deci suficient de mare pentru determinări analitice (fig. 5).

3.4. Graficul de etalonare

Reacția dintre ionii $[AuCl_4]^-$ și Astrazonblau 5 *GL* respectă legea Lambert—Beer în intervalul de concentrație a metalului de la 0,7 la 1,42 $\mu g/cm^3$ (fig. 6).

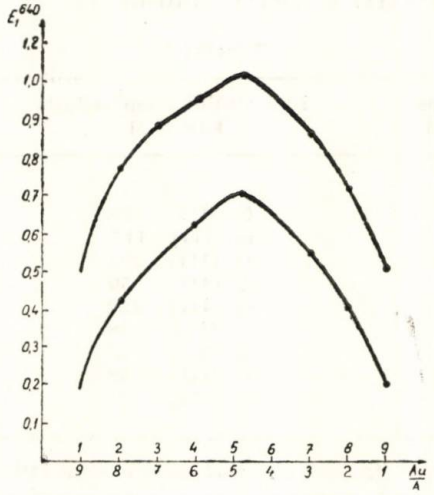


Fig. 7. — Raport de combinare : soluție $1{,}5.10^{-4}$ M și 5.10^{-4} M

3.5. Sensibilitatea reacției. Raportul de combinare. Densitatea optică

Sensibilitatea reacției este bună, după cum o indică coeficientul molar de extincție, egal cu 44 500.

Raportul de combinare a anionului $[AuCl_4]^-$ cu cationul colorantului bazic Astrazonblau 5 *GL* s-a determinat prin utilizarea soluțiilor izomolare folosindu-se metoda variațiilor continue [8] și concentrații de $1{,}5.10^{-4}$ și 5.10^{-4} M.

Maximele densităților optice (fig. 7) indică un raport molar 1 : 1. Rezultă de aici că o singură grupare amino din colorant funcționează cationic. Acest rezultat confirmă concluzia găsită de noi prin reacții ale aceluiași colorant [5] :

$$H[AuCl_4] + A^+Cl^- = A^+[AuCl_4] + HCl.$$

Constanta de instabilitate, calculată după [9], [10], este egală, în medie, cu $5{,}74.10^{-4}$.

3.6. Interferența ionilor străini

Prin folosirea condițiilor optime de reacție, menționate mai sus, s-a urmărit influența exercitată de ionii altor metale cu proprietăți asemănătoare, prin adăugarea de soluții de concentrație 1.10^{-3} M, în cantitate de 1 cm³. Au fost examinate următoarele metale : Ga(III), In(III), Tl(III), Fe(III), Sb(III), Ti(IV), Ge(IV), Ni(III), Co(III).

Extincțiile față de proba martor, fără metale, au arătat o interferență mai pronunțată la Fe(III) și Tl(III) (tabelul 1).

Tabelul 1

Nr. crt.	Au(III) introdus 0,5 cm³ 10^{-3}M	Ioni străini 1 cm³ soluție 1.10^{-3} M	E_1^{640}
1.	0,5	—	0,66
2.	0,5	Ga (III) 70	0,742
3.	0,5	In (III) 115	0.75
4.		Tl (III) 204	0,92
5.		Fe (III) 56	1,04
6.		Sb (III) 122	0,69
7.		Ti (IV) 48	0,66
8.		Ge (IV) 73	0,66
9.		Ni (III) 59	0,66
10.		Co (III) 59	0,66

Este de remarcat faptul că deși multe elemente dau combinații asemănătoare cu colorantul Astrazonblau 4 *GL*, interferențele sînt mici deoarece în cazul aurului solventul cel mai bun a fost amestecul de benzen + + ciclohexanonă 3 : 1, spre deosebire de celelalte cazuri în care agentul extractant a fost amestecul de benzen cu metiletilcetonă 2 : 1 [4], [5].

4. Concluzii

S-au studiat condițiile optime de desfășurare a reacției dintre colorantul bazic trifenilmetanic Astrazonblau 5 *GL* și ionii de $[AuCl_4]^-$ prin formarea tetracloraurațului de Astrazonblau 5 *GL*, insolubil în apă. Combinația rezultată este solubilă în amestec benzen : ciclohexanonă 3 : 1, formînd soluții colorate în albastru intens.

Reacția este sensibilă, rapidă și precisă. Prin eliminarea interferențelor semnalate, reacția poate fi recomandată în scopuri analitice ca metodă spectrofotometrică.

Primită la 22 ianuarie 1973

Institutul politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej", București,
Catedra de chimie anorganică și analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Onishi M., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, **13**, 159—164 (1955).
2. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, **24**, 413—414 (1961).
3. Babko A. K., *Analiza fizikochemiczna związkow komplexowich w roztworach PWN.* Warszawa, 1959.
4. Constantinescu C., Rev. de chim., **23**, *8*, 495—498 (1972).
5. Constatinescu Gh., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, XVIII (XXII), *1—2*, 121—127 (1972).
6. Ластовский Р. П., Вейнштейн И. И., *Технические анализ в промышленности, промежуточных продуктов и красителей.* Гл. XIII, Госхимиздат, М—Л., 1949.
7. Kozlicka M., Chemia analityczna, **15**, 683—697 (1970).
8. Job P., Justus Liebigs Ann. d. Chem., **10**, *9*, 113 (1928).
9. Majundar K. A., Savariar P. C., Analit. Chim. Acta, **21**, 47 (1959).
10. Harvey A., Manning L. D., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4488 (1950).

ÉTUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES DES RÉACTIONS DE COULEUR ENTRE COLORANTS BASIQUES ET MÉTAUX

Note III

La réaction entre Astrazonblau 5 *GL* et $[AuCl_4]^-$

(Résumé)

On a étudié les conditions d'obtention du composant de couleur obtenu à l'aide de la réaction entre l'anion complexe $[AuCl_4]^-$ avec le colorant triphénylmétanique Astrazonblau 5 *GL*.

Dans un milieu fortement acide (pH = 0,9) les ions $[AuCl_4]^-$ réagissent avec le cation du colorant, en formant des combinaisons insolubles dans l'eau et légèrement solubles dans le mélange benzène—ciclohexanone.

Les spectres d'obsorbtion des combinaisons extraites en phase organique présentent des maxima à 600 et 640 nm. Le rapport de combinaison métal—colorant a été de 1 : 1 et le coefficient molaire d'extinction, de 44 500. On a trouvé, par voie expérimentale, que la valeur moyenne de la constante d'instabilité est 5,74. 10^{-4}.

La loi Lambert-Beer est vérifiée dans l'intervalle des concentrations 0,7...1,42 gAu/cm^3.

Coli tipar 7,25

Tiparul executat la Intreprinderea poligrafică Iași, Str. Vasile Alecsandri nr. 6, sub cd. nr. 242
Republica Socialistă România

1974 JAN 19

40822

503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1973

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1973

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI
II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XIX (XXIII), Fasc. 3–4 1973

Secţia II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

TIBERIU GOLGOŢIU şi VIOLETA ROTARU, Studiul stabilităţii termice a flavianatului de bariu (rom., rez. franc.) 9

JULIETA LINDE, VIOLETA ROTARU şi ILEANA HERŢESCU, Încercări de solubilizare a unor sulfuri metalice prin încălzire cu sulfat de amoniu (rom., rez. franc.) 19

J. ARVID HEDVALL (Suedia), Asupra începutului cercetărilor şi a experimentărilor noastre privind studiile dezvoltării chimiei stării solide (engl., rez. rom.) 27

GH. IONESCU şi OVIDIU ROMAN, Studiul sistemului ternar apă–metanol–toluen (rusă, rez. rom.) 43

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER şi CORNELIA MATEESCU, Asupra variaţiei funcţiilor termodinamice de activare ale hidrolizei acide a formiatului, acetatului şi propionatului de *n*-butil în solvenţi micşti (franc., rez. rom.) 55

C. CALISTRU şi CORNELIA LEONTE, Stoichiometria proceselor chimice industriale (I) (rom., rez. franc.) 63

I. GRIGORIU şi C. CALISTRU, Modelarea procesului chimic de prăjire a piritelor (I) (franc., rez. rom.) 69

ŞT. IVĂŞCANU şi GH. GUTT, Cîteva aspecte privind funcţionarea băilor de nichelare (germ., rez. rom.) 77

I. TEOREANU şi MARCELA MUNTEAN, Formarea structurii silicaţilor de calciu cu întărire rapidă în prezenţa electroliţilor (engl., rez. rom.) 83

IANCU HÂNCU şi MATEI MACOVEANU, Studiul statistic al reacţiei de oxidare catalitică a unor alcooli (rom., rez. franc.) 93

ADRIAN CARPOV, MARIETA NICHIFOR, RADU TUDOSE şi I. PETRARIU, Uscarea copolimerilor reticulaţi poroşi sub formă de perle ce conţin două lichide nemiscibile (franc., rez. rom.) 101

Pag.

I. NEGULESCU și DAN GOGĂLNICEANU, Asupra sintezei și polimerizării unor alchilcianoacrilați (engl., rez. rom.) 113

GH. LUPUȘOR și VALERIA GORDUZA, Reducerea acizilor *o*-diansidin- N, N′-bis (4 nitrofenil-2-sulfonic) și *o*-tolidin-N,N′-bis (4-nitrofenil-2-sulfonic) la acizii *o*-diansidin-N, N′-bis (4-aminobenzen-2-sulfonic) și *o*-tolidin-N, N′-bis (4-aminobenzen-2-sulfonic) (rom., rez. engl.) 119

EUGENIA COMANIȚĂ, MARIA TUTOVEANU și ANCA KASPER, Urei substituite obținute din 3-amino-1,2,4-triazol (germ., rez. rom.) 123

TATIANA LIXANDRU, MARIA PĂSTRĂVANU și MARIA DUMITRIU, Sinteza bis-(3′-amino-4′-oxifenil)-acenaftenolului. Coloranți bisazoici (engl., rez. rom.) 127

V. ARTENIE, LUMINIȚA JERCA și GH. BOTEZ, Influența unor derivați sulfonamidați ai acizilor clor-fenoxipropionici și clor-fenoxiacetici asupra activității unor enzime vegetale (rom., rez. franc.) 133

SAVEL IFRIM, Prepararea unor coloranți monoazoici cu grupe aldehidice ca auxocromi (rom., rez. franc.) 139

MIȘILIM GRINDEA și DINU MARIN, Modificări în anionicitatea unui polimer acrilic în urma unor tratamente hidrotermice (rom., rez. germ.) 147

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XIX (XXIII), Fasc. 3—4 1973

Section II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pp.

TIBERIU GOLGOȚIU et VIOLETA ROTARU, Étude de la stabilité thermique du flavianate de barium (Romanian, French summary) 9

JULIETA LINDE, VIOLETA ROTARU et ILEANA HERȚESCU, Essais de solubiliser quelques sulfures métalliques par chauffage avec sulfate d'ammonium (Romanian, French, summary) 19

J. ARVID HEDVALL (Sweden), About the Start and some of our Experiments concerning the Stages of the Development of Solid State Chemistry-Studies (English, Romanian summary) 27

GH. IONESCU and OVIDIU ROMAN, The Investigation of Phase Equilibrium Liquid-Liquid in the Ternary System: Water—Methanol—Toluene (Russian, Romanian summary) 43

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER et CORNELIA MATEESCU, Sur la variation des fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du formiate, de l'acétate et du propionate de *n*-butyle dans les solvants mixtes (French, Romanian summary) 55

C. CALISTRU et CORNELIA LEONTE, La stoïchiométrie des processus chimiques industriels (I) (Romanian, French summary) 63

I. GRIGORIU et C. CALISTRU, Le modélage du processus chimique de grillage des pyrites (I) (French, Romanian summary) 69

ȘT. IVĂȘCANU und GH. GUTT, Einige Ansichten über das Funktionieren der elektrolytischen Vernickelung (German, Romanian summary) 77

I. TEOREANU and MARCELA MUNTEAN, Structure Formation Processes for Calcium Silicates Hardened in Presence of Electrolytes (English, Romanian summary) 83

Pp.

IANCU HÂNCU et MATEI MACOVEANU, Étude statistique de la réaction d'oxydation catalytique de quelques alcohols (Romanian, French summary) . . 93

ADRIAN CARPOV, MARIETA NICHIFOR, RADU TUDOSE et I. PETRARIU, Le séchage des copolymères réticulés poreux en perles contenant deux liquides non-miscibles (French, Romanian summary) 101

I. NEGULESCU and DAN GOGĂLNICEANU, On the Synthesis of Alkylcyanoacrylates and their Applicability (English, Romanian summary) 113

GH. LUPUȘOR et VALERIA GORDUZA, Reduction of the *o*-Dianisidine-N, N'-(4-Nitrophenyl-2-Sulfonic) (II) and *o*-Tolidine-N, N'-bis (4-Nitrophenyl-2-sulfonic) (IV) Acids to *o*-Dianisidine-N, N'-bis (4-Aminobenzene-2-Sulfonic) (V) and *o*-Tolidine-N, N'-bis (4-Amino-Benzene-2-Sulfonic) (VI) Acids (Romamanian, English summary) 119

EUGENIA COMANIȚĂ, MARIA TUTOVEANU und ANCA KASPER, Substituierten Harnstoffe aus 3-Amino-1, 2, 4-Triazol erhalten (German, Romanian summary) 123

TATIANA LIXANDRU, MARIA PĂSTRĂVANU and MARIA DUMITRIU, Synthesis of Bis (3'-Amino-4'-Oxyphenil)-Acenaphtenol. Bis-Azo Dyes (English, Romanian summary) 127

V. ARTENIE, LUMINIȚA JERCA et GH. BOTEZ, L'influence de quelques dérivés sulfonamidés des acides chlor-phénoxypropioniques et chlor-phénoxyacétiques sur l'activité de quelques enzimes végétales (Romanian, French summary) 133

SAVEL IFRIM, La synthèse de quelques colorants monoazoïques avec des groupes aldéhydiques comme auxocromes (Romanian, French summary) 139

MIȘILIM GRINDEA und DINU MARIN, Veränderungen der anionischen Eigenschaften eines Akrylpolymers nach einigen hydrothermischen Behandlung (Romanian, German summary) 147

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XIX (XXIII), вып. 3—4 1973

Секция II

ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ТИБЕРЮ ГОЛГОЦЮ и ВИОЛЕТА РОТАРУ, Исследование теплостойкости флавианата бария (рум., рез. франц.) 9

ДЖУЛЬЕТА ЛИНДЕ, ВИОЛЕТА РОТАРУ и ИЛЕАНА ХЕРЦЕСКУ, Испытания растворения некоторых металлических сульфидов при нагревании с сульфатом аммония (рум., рез. франц.) 19

ДЖ. АРВИД ХЕДВАЛЛ (Швеция), О начале наших исследований и экспериментов над стадиях развитии химии твердой состояний (англ., рез. рум.) 27

Г. ИОНЕСКУ и ОВИДИЮ РОМАН, Исследование равновесия двух жидких фаз в тройной системе : вода — метанол — толуол (русск., рез. рум.). 43

Г. КОСТЯНУ, ОРТАНСА ЛАНДАУЕР и КОРНЕЛИЯ МАТЕЕСКУ, Изменения термодинамических зависимостей активирования кислового гидролиза формиата, ацетата и пропионата *н*-бутила в смешанных растворителях (франц., рез. рум.) 55

К. КАЛИСТРУ и КОРНЕЛИЯ ЛЕОНТЕ, Стехиометрия химических промышленных процессов (I) (рум., рез. франц.) 63

И. ГРИГОРИЮ и К. КАЛИСТРУ, Моделирование химического процесса обжига колчедана (I) (франц., рез. рум.) 69

ШТ. ИВЭШКАНУ и Г. ГУТТ, Некоторые вопросы режима работы электролитического никелевания (нем., рез. рум.) 77

И. ТЕОРЕАНУ и МАРЧЕЛА МУНТЯН, Образование структуры силикатов кальция со скорым схватыванием в присутствии электролитов (англ., рез. рум.). 83

ЯНКУ ХЫНКУ и МАТЕЙ МАКОВЯНУ, Статистическое исследование реакции каталитического окисления некоторых спиртов (рум., рез. франц.) 93

Стр.

АДРЯН КАРПОВ, МАРЬЕТА НИКИФОР, РАДУ ТУДОСЕ и И. ПЕТРАРИЮ, Сушка сферических сшитых и пористых сополимеров содержащие две немещающие жидкости (франц., рез. рум.) . . . 101

И. НЕГУЛЕСКУ и ДАН ГОГЭЛНИЧЯНУ, О синтезе и пользование некоторых алкилциано-акрилаты (англ., рез. рум.) 113

Г. ЛУПУШОР и ВАЛЕРИЯ ГОРДУЗА, Востановление *о* – диансидин-N, N′-бис-(4-нитрофенил-2-сульфоновых) и *о*-толидин-N, N′-бис-(4-нитрофенил-2-сульфоновых) кислот с образованием *о*-диансидин-N, N′-бис-(4-аминобензол-2-сульфоновых) и *о*-толидин-N, N′-бис (4-аминобензол-2-сульфонобые) кислоты (рум., рез. англ.) 119

ЕУДЖЕНИЯ КОМАНИЦЭ, МАРИЯ ТУТОВЯНУ и АНКА КАСПЕР, Замещенные мочевин полученные из 3-амино- 1, 2, 4-триазол (нем., рез. рум.) 123

ТАТИЯНА ЛИКСАНДРУ, МАРИЯ ПЭСТРЭВАНУ и МАРИЯ ДУМИТРИЮ, Синтез бис-(3′-амино-4′-оксифенил) - аценафтенола.Бис-азо красители (англ., рез. рум.) 127

В. АРТЕНИЕ, ЛУМИНИЦА ЖЕРКА и Г. БОТЕЗ, Влияние нескольких сульфонамидных производных хлор-феноксипропионовых и хлор-феноксиуксусных кислот на активность некоторых растительных энзим (рум., рез. франц.) 133

САВЕЛ ИФРИМ, Получение некоторых моно-азокрасителей, содержащих альдегидые группы как ауксохромы (III) (рум., рез. франц.) . . 139

МИШИЛИМ ГРИНДЯ и ДИНУ МАРИН, Изменения в анионистности акрилового полимера вследствии некоторых гидротермических обработок (рум., рез. нем.) 147

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECȚIA II
CHIMIE

C.Z. 547.254.31

STUDIUL STABILITĂȚII TERMICE A FLAVIANATULUI DE BARIU

DE

TIBERIU GOLGOȚIU și VIOLETA ROTARU

1. Introducere

În lucrarea de față se studiază mecanismul reacției de descompunere termică a flavianatului de bariu prin analiza derivatografică completată cu spectroscopia în infraroșu (IR) și analiza elementară.

Faptul că flavianatul de bariu este folosit pentru dozarea gravimetrică a bariului în prezența calciului și stronțiului [1] ne-a determinat să studiem comportarea termică a acestui precipitat în domeniul de temperaturi 25°... ...1 000°C.

Comportarea flavianatului de bariu sub acțiunea căldurii a fost relativ puțin cercetată [1]. Se poate spune că lipsesc cu totul în special datele cinetice referitoare la procesul de destrucție a acestui precipitat.

2. Partea experimentală

Flavianatul de bariu a fost preparat prin metoda indicată în [1], după care a fost supus analizei elementare, spectroscopiei IR și analizei derivatografice.

Spectrul de absorbție în IR a fost înregistrat cu un spectrofotometru IR UNICAM SP-200, pentru probe sub formă de pastile cu KBr. Programarea aparatului și condițiile de lucru au fost identice la toate înregistrările, atît pentru flavianatul de bariu preparat cît și pentru produsele de descompunere a acestui precipitat la diferite temperaturi. Toate determinările au fost efectuate în domeniul spectral 650...5 000 cm^{-1}.

Pentru studiul derivatografic s-a folosit un derivatograf tip P a u l i k — P a u l i k — E r d e y [2] cu care s-au înregistrat în același timp curbele DTA, DTG și TG în intervalul de temperaturi 20°...1 000°C. Flavianatul

de bariu analizat pe cale derivatografică a fost preparat, purificat și supus în prealabil analizei elementare, iar determinările s-au efectuat pe probe de 100 mg. Evoluția termică a flavianatului de bariu a fost urmărită în nacelă deschisă și la presiunea atmosferică, marcîndu-se astfel principalele etape ale termolizei care apoi au fost examinate separat pe cale chimică și prin spectroscopie IR.

3. Rezultate și discuții

Rezultatele analizelor au indicat pentru flavianatul de bariu un conținut de 17,3 % Ba, 1,31 % H, 7,9 % N și 30,2 % C.

Spectrul de absorbție în IR, înregistrat pentru flavianatul de bariu (fig. 1), arată o bandă puternică la 3 500 cm^{-1}, care corespunde grupei OH neasociate, indicînd prin aceasta prezența în moleculă a grupelor fenolice. De aici se poate observa că grupările fenolice au rămas ca atare, fiind afectată prin reacția de precipitare a bariului numai grupa OH asociată grupelor sulfonice, a cărei bandă lipsește complet din spectru.

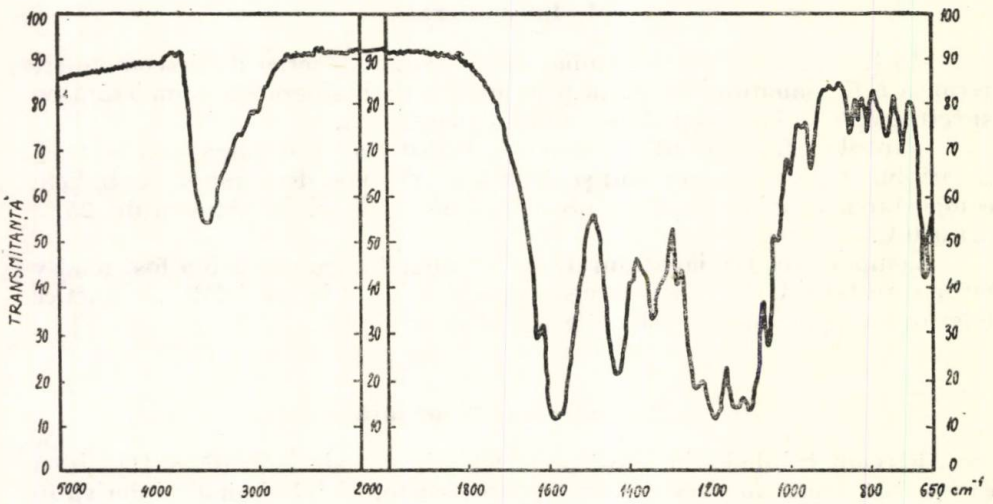


Fig. 1. — Spectrul IR al flavianatului de bariu.

În spectrul IR al flavianatului de bariu nu apare nici o bandă în jurul valorii 1 700 cm^{-1} care să indice existența apei de cristalizare în moleculă, sau mai exact a grupei OH legate sub formă de apă. De altfel lipsa apei de cristalizare în molecula flavianatului de bariu a fost confirmată și prin analiza chimică. Astfel, precipitatul uscat în exicator la vid sub P_2O_5, la 105...110°C, nu pierde din greutate.

În domeniul 1 600 cm^{-1}, spectrul precipitatului pune în evidență existența unei benzi foarte largi, cuprinsă între 1 550 cm^{-1} și 1 600 cm^{-1}; aici este vorba, probabil, de o suprapunere a benzilor structurii aromatice și a grupărilor nitrice.

În domeniul 650...1 250 cm^{-1} spectrele flavianatului de bariu prezintă benzi caracteristice legăturilor sulf—oxigen—bariu [3]. Pentru verificare s-a înregistrat, separat, spectrul unui sulfat de bariu pur, care a fost comparat cu spectrul flavianatului de bariu și s-a observat o suprapunere a lor, ceea ce dovedește că în acest caz gruparea sulfonică a fost angajată în reacția cu bariu.

Derivatograma flavianatului de bariu (fig. 2) indică o stabilitate termică relativ mare a acestui precipitat. Flavianatul de bariu prezintă o stabilitate termică pînă la 300°C, după care începe descompunerea lui prin reacții exoterme și parțial suprapuse, proces ce se termină complet la 520°C.

În intervalul de temperatură 300°...380°C derivatograma indică un proces exoterm însoțit de o ușoară pierdere în greutate. În această situație flavianatul de bariu începe să se descompună, prin pierderea grupelor NO_2, reacția avînd intensitatea maximă la 380°C.

Apariția unei bucle exoterme pronunțate care se suprapune parțial peste primul proces se explică prin faptul că la această temperatură are loc reacția de distrugere a nucleului aromatic, flavianatul transformîndu-se în sulfat de bariu. Această reacție puternic exotermă este însoțită de o accentuată pierdere în greutate, ceea ce corespunde unei totale pierderi a substanței organice și formării sulfatului de bariu, produs care este stabil într-un domeniu foarte larg de temperaturi și ca atare rezistă pînă la 1 000°C.

Deoarece aceste două reacții se suprapun parțial, s-a calculat pierderea totală în greutate indicată de derivatogramă ; reziduul de calcinare reprezintă, în acest caz, 32% din substanța luată în analiză, ceea ce corespunde satisfăcător cu cifra de 30,5%, stabilită pe cale teoretică pentru $BaSO_4$.

Substanța obținută ca rezultat al încălzirii a fost examinată separat pe cale chimică și prin spectroscopie IR iar rezultatele analizelor confirmă existența $BaSO_4$.

Studiul în IR al produselor intermediare, recoltate la cîteva valori ale temperaturii, pentru acest proces de descompunere și analizate separat, conduce la concluzii în sprijinul mecanismului propus de noi.

Astfel, studiul în IR a produsului recoltat la 340°C (fig. 3) pune în evidență dispariția din spectru a benzii caracteristice grupei NO_2 ; spectrul produsului de la 500°C (fig. 4) permite identificarea unor urme de substanță organică, pentru ca ajungînd la 1 000°C spectrul produsului final de descompunere să indice existența numai a $BaSO_4$ (fig. 5). O analiză comparativă a acestor trei spectre permite identificarea benzilor caracteristice $BaSO_4$, ca o trăsătură comună a lor.

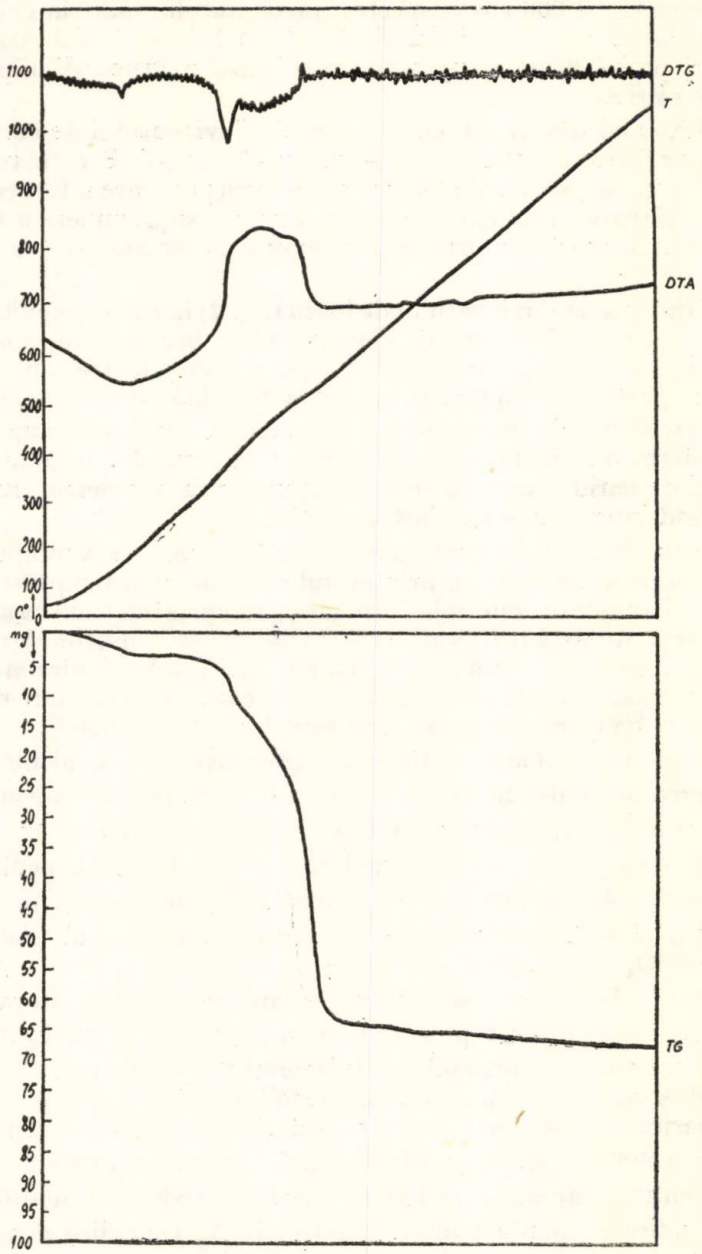


Fig. 2. — Derivatograma flavianatului de bariu.

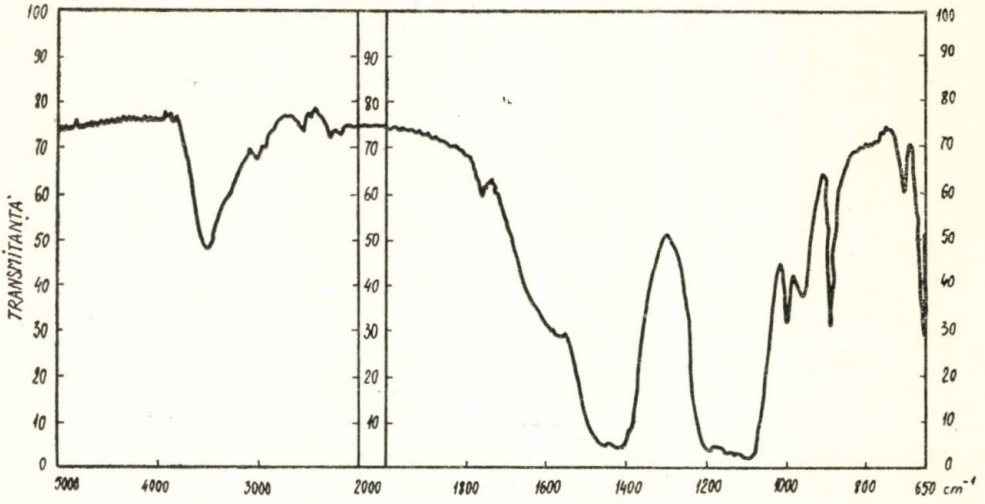


Fig. 3. — Spectrul IR al produsului intermediar recoltat la 340°C.

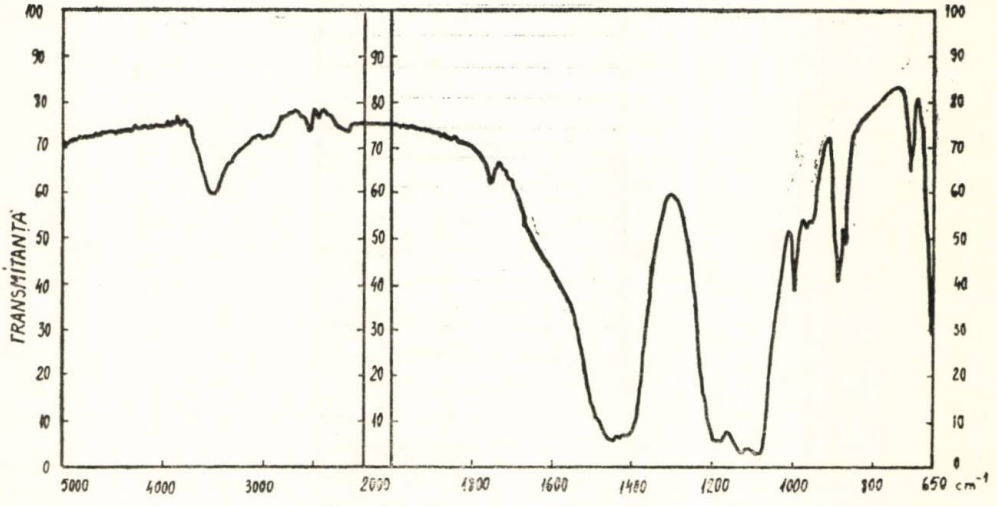


Fig. 4. — Spectrul IR al produsului intermediar recoltat la 500°C.

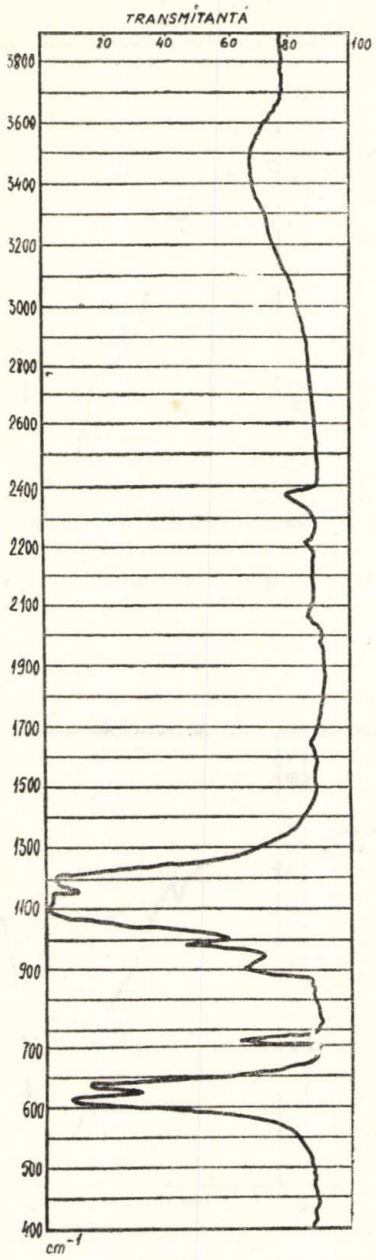
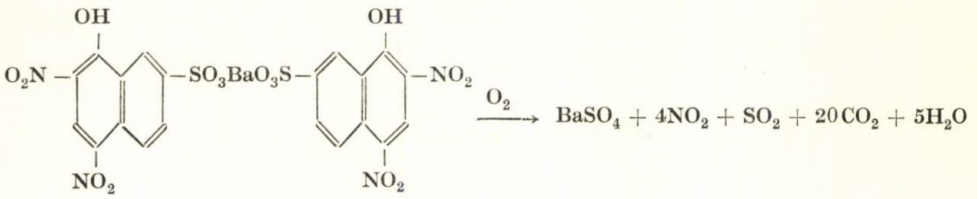


Fig. 5. — Spectrul IR al produsului final de descompunere.

Pe baza acestor rezultate experimentale se propune următoarea reacție pentru descompunerea termică a flavianatului de bariu :



În vederea studiului cinetic se apreciază că reacția de descompunere a flavianatului de bariu se poate încadra în următoarea schemă generală a reacțiilor heterogene :

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)},$$

pentru care, alături de metodele clasice izoterme, s-au elaborat și un număr de metode termogravimetrice. Metodele termogravimetrice necesitînd o încălzire continuă, temperatura sistemului supus analizei crescînd cu timpul după o lege liniară, rezultatele analizei noastre ne-au permis evaluarea ordinului de reacție și a energiei de activare pe baza metodei F r e e m a n — C a r r o l l [4].

După această metodă ecuația care permite calcularea parametrilor cinetici este de forma :

$$-\frac{(E/2{,}303\ R)\,\Delta\,(1/T)}{\log w_r} = -n + \frac{\Delta \log (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta \log w_r},$$

în care : E — energia de activare, [kJ/mol], n — ordinul de reacție, Δ — un operator de diferență, $\mathrm{d}w/\mathrm{d}t$ — viteza de eliminare a componentei volatile, $w_r = w - w_t$, w — pierderea totală în greutate la sfîrșitul reacției, w_t — pierderea în greutate la timpul t.

Valorile $\mathrm{d}w/\mathrm{d}t$ au fost citite direct pe derivatogramă ; s-a reprezentat grafic raportul $\frac{\Delta \log(\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta \log w_r}$ în funcție de $\frac{\Delta\,(1/T)}{\Delta \log w_r}$ pentru fiecare reacție în parte și s-a obținut o dreaptă a cărei intersecție cu ordonata conduce la valoarea ordinului de reacție.

Valoarea energiei de activare pentru fiecare reacție s-a calculat din panta dreptei.

Din calculele efectuate, referitoare la acest precipitat, rezultă că destrucția flavianatului de bariu are loc în intervalul de temperatură 300°...520°C prin două reacții parțial suprapuse, care prin alura curbei derivatografice permit evaluarea parametrilor cinetici pentru fiecare reacție în parte.

Astfel primul proces de descompunere (300°...380°C) a flavianatului de bariu se desfășoară după o reacție de ordinul 0,3 avînd o energie de activare

de 165 kJ/mol (fig. 6) iar al doilea proces de descompunere, la o temperatură mai ridicată, se desfăşoară după o reacţie de ordinul 0,1 şi o energie de activare de 152 kJ/mol (fig. 7).

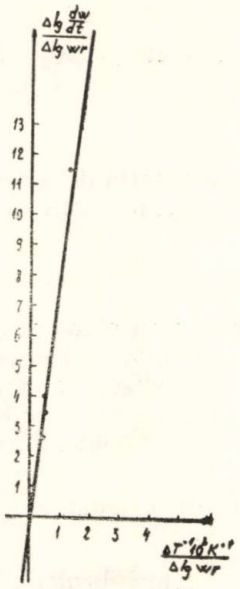


Fig. 6. — Curba dependenţei funcţiei $\frac{\log (dw/dt)}{\log w_r}$ de $\frac{T^{-1}}{\log w_r}$ pentru prima reacţie de descompunere.

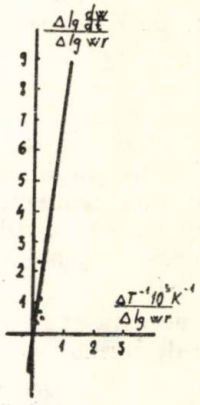


Fig. 7. — Curba dependenţei funcţiei $\frac{\log (dw/dt)}{\log w_r}$ de $\frac{T^{-1}}{\log w_r}$ pentru a doua reacţie de descompunere.

3. Concluzii

S-a preparat flavianatul de bariu, iar pentru a urmări puritatea precipitatului a fost supus analizei chimice şi spectroscopiei IR.

S-a studiat mecanismul reacţiei de descompunere termică prin derivatografie şi spectroscopie IR.

S-a determinat domeniul de stabilitate termică a precipitatului şi temperaturile între care are loc reacţia de descompunere.

S-a stabilit cinetica reacţiei de descompunere a acestui precipitat, evaluîndu-se ordinul de reacţie şi energia de activare.

Primită la 23 martie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Născuţiu I., Născuţiu T., Revista de chimie, **13**, *3*, 163 (1962).
2. Paulik F., Paulik I., Erdey L., Chem. Techn., **14**, (*9*), 533 (1962).
3. Rao C. N. R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopie.* Academic Press, New York, 54, 353, 1963.
4. Freeman E. S., Carroll B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
5. Avram M., Nuţescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroşu aplicată la chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DU FLAVIANATE DE BARIUM

(Résumé)

On a préparé le flavianate de barium et on l'a soumis à l'analyse chimique et à la spectroscopie IR pour relever la pureté du précipité.

On a étudié le mécanisme de la réaction de décomposition thermique par dérivatographie et spectroscopie IR.

On a déterminé le domaine de stabilité thermique du précipité et les températures entre lesquelles ont lieu les réactions de décomposition.

On a établi la cinétique de la réaction de décomposition de ce précipité en évaluant l'ordre de réaction et l 'énergie d'activation.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.Z. 546.221

ÎNCERCĂRI DE SOLUBILIZARE A UNOR SULFURI METALICE PRIN ÎNCĂLZIRE CU SULFAT DE AMONIU*)

DE

JULIETA LINDE, VIOLETA ROTARU şi ILEANA HERŢESCU

1. Introducere

Problema prelucrării minereurilor sulfuroase în scopul valorificării metalelor respective a constituit o preocupare permanentă a numeroşi cercetători, datorită evidentei sale importanţe economice.

Unii cercetători studiază prelucrarea minereurilor prin clorurare fie cu clor gazos, fie cu NaCl sau $CaCl_2$ [1]...[4]. O contribuţie esenţială la fundamentarea teoretică a procesului de clorurare a minereurilor sulfuroase o aduce D. M. C i j i k o v, prin lucrările sale [5], [6].

Într-o lucrare anterioară [7] s-a prezentat un studiu privind unele încercări de solubilizare a sulfurii de zinc şi sulfurii de cupru prin clorurare, folosind ca agenţi de clorurare NaCl şi $CaCl_2$; în condiţiile noastre de lucru transformarea ZnS în $ZnCl_2$ s-a efectuat cu un randament relativ redus.

În lucrarea de faţă ne-am propus să studiem, în continuare, procesul de solubilizare a sulfurilor precipitate, folosind ca agent de solubilizare $(NH_4)_2SO_4$.

În scopul elucidării mecanismului reacţiilor ce au loc în timpul încălzirii amestecurilor de reactanţi, s-a studiat mai întîi cinetica descompunerii termice a $(NH_4)_2SO_4$.

2. Partea experimentală

2.1. Aparatura

Descompunerea termică a $(NH_4)_2SO_4$ s-a urmărit la un derivatograf tip P a u l i k — P a u l i k — E r d e y, cu care s-a înregistrat concomitent curba termodiferenţială şi curba pierderii în greutate integrală şi derivată. Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a amestecului ZnS + + $(NH_4)_2SO_4$ s-a efectuat cu o termobalanţă M e t t l e r - Elveţia.

*) Prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza", Iaşi, 26—27 octombrie 1970.

2.2. Reactivi

În studiu s-au folosit $(NH_4)_2SO_4$ Merck p. a. și ZnS precipitată și purificată în laborator. S-a lucrat cu probe avînd greutăți cuprinse între 6 mg... 0,1 g, bine mojarate și sortate prin site.

3. Date experimentale și interpretarea lor

3.1. Cinetica descompunerii $(NH_4)_2SO_4$

D. G. Ivanov [8] studiază mecanismul și cinetica descompunerii NH_4HSO_4 și a $(NH_4)_2SO_4$ prin DTA și termogravimetrie arătînd că NH_4HSO_4, la o temperatură de 170°... 175°C, se transformă în $(NH_4)_2S_2O_7$ cu pierdere de apă. Aceasta, la rîndul său, la 300°C, se transformă în $(NH_4)_2SO_4$ cu pierdere de apă și SO_3. Reacția decurge apoi prin trecere în NH_4HSO_4 și pierdere de NH_3.

Th. Depuis și Cl. Duval [9], determinînd cu ajutorul termobalanței lui Chévenard curbele de termoliză a precipitatelor care servesc la dozarea sulfului, arată că $(NH_4)_2SO_4$ prezintă o bună stabilitate termică pînă la temperatura de 200°C, după care descompunerea începe în salturi și se termină complet la 500°C.

E. V. Margulis [10] și colaboratorii indică două faze în descompunerea termică a sulfatului de amoniu și anume : a) pierderea amoniacului și b) descompunerea acidului sulfuric, reacții care corespund la temperaturile de 398°C și respectiv 462°C.

Mecanismul descompunerii termice după F. Paulik [11] este următorul :

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4HSO_4, \qquad NH_4HSO_4 \rightarrow NH_3 + H_2O + SO_3.$$

Deoarece datele culese din literatura consultată nu elucidează satisfăcător mecanismul și cinetica descompunerii termice a $(NH_4)_2SO_4$ ne-am propus să reluăm acest studiu.

În studiu s-au folosit probe de 20 mg. Rezultatele sînt redate în fig. 1.

Din studiul curbelor termodiferențială și termogravimetrică se constată că $(NH_4)_2SO_4$ prezintă stabilitate termică pînă la temperatura de 265°C. Peste această temperatură începe să se pună în evidență pierderi în greutate. În intervalul de temperatură 265°...385°C se observă o ușoară pierdere în greutate care corespunde eliminării amoniacului conform reacției :

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4HSO_4.$$

Pierderea în greutate de 12,5%, indicată pe termogramă, este foarte apropiată de valoarea 12,9% calculată teoretic pentru reacția propusă.

Între 385°...395°C, NH_4HSO_4 se transformă în $(NH_4)_2S_2O_7$ cu eliminare de apă :

$$2\ NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O.$$

Pierderea în greutate corespunzătoare reacției, indicată pe termogramă, este de 6,5%, față de 7,09%, valoarea calculată teoretic.

Între 395° și 478°C reacția decurge după următoarele ecuații :

$$(NH_4)_2S_2O_7 \rightarrow SO_3 + (NH_4)_2SO_4,\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NH_3 + SO_3 + H_2O.$$

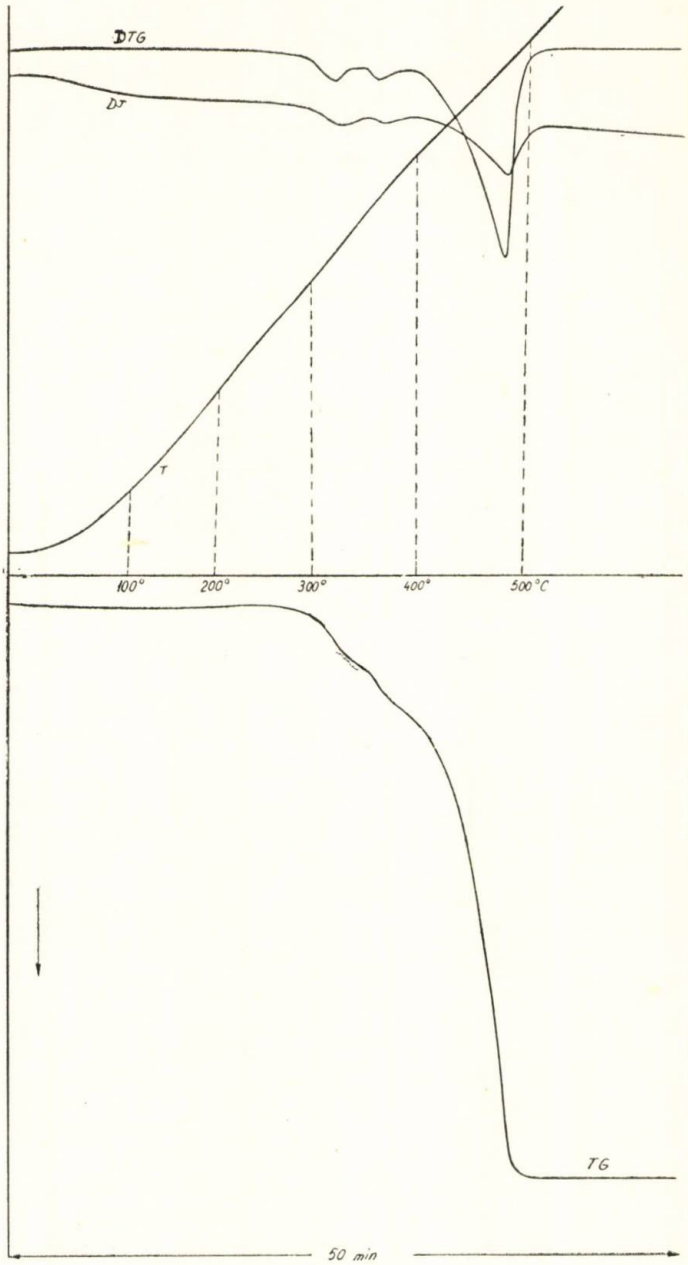


Fig. 1

În acest interval de temperatură pierderea în greutate se accentuează foarte mult datorită faptului că produșii care apar sînt foarte volatili. Valoarea indicată pe termogramă, de 78,75%, este foarte apropiată de valoarea de 80%, calculată teoretic.

Calculele termodinamice efectuate pun în evidență o corespondență satisfăcătoare între reacțiile propuse și endotermele apărute pe curba termodiferențială.

4. Determinarea ordinului de reacție și a energiei de activare

S-au determinat parametrii cinetici ai reacției de descompunere a sulfatului de amoniu folosind metoda încălzirii izoterme pentru intervalul de temperatură 290°...335°C și metoda Freeman — Carroll pentru intervalul de temperatură 400°...500°C.

Toate determinările s-au efectuat în prezența oxigenului din aer.

Fig. 2 reprezintă curbele de descompunere termică la încălzire izotermă obținute în intervalul de temperatură 290°...335°C în care are loc reacția de transformare a sulfatului de amoniu în sulfat acid de amoniu. Toate aceste curbe avînd practic alura unor drepte rezultă că reacția este de ordinul zero.

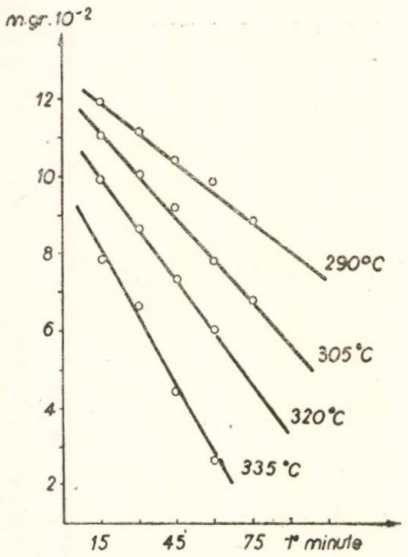


Fig. 2

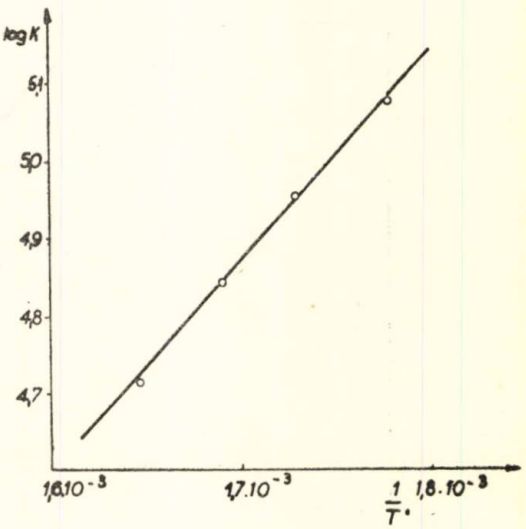


Fig. 3

Din pantele dreptelor s-au calculat constantele de viteză pentru diferite temperaturi, rezultatele obținute fiind redate în tabelul 1.

Curba care exprimă logaritmul constantelor în funcție de valorile reciproce ale temperaturii absolute satisface ecuația lui Arrhenius (fig. 3).

Tabelul 1

T °K	$\frac{1}{T}$	K	log K
563	$1{,}770.10^{-3}$	$8{,}3.10^{-6}$	—5,079
578	$1{,}730.10^{-3}$	$11{,}1.10^{-6}$	—4,959
593	$1{,}690.10^{-3}$	$14{,}2.10^{-6}$	—4,848
608	$1{,}644.10^{-3}$	$19{,}1.10^{-6}$	—4,719

Din panta dreptei s-a calculat energia de activare găsindu-se valoarea $E = 13{,}5$ kcal/mol.

În intervalul 400°...500°C, în care alura curbei (fig. 1) permite aplicarea metodei F r e e m a n-C a r r o l [12], s-au determinat valorile ordinului de reacție și energiei de activare aplicînd ecuația :

$$\frac{(-E/2{,}303\,R)\;T^{-1}}{\log w_r} = -x + \frac{\log (dw/dt)}{\log w_r},$$

unde : x reprezintă ordinul de reacție, E — energia de activare, $w_r = w - w_t$, w fiind pierderea în greutate la sfîrșitul reacției și w_t pierderea în greutate la timpul t, dw/dt — viteza de eliminare a componentei volatile .

Valorile lui dw/dt și w_r s-au determinat direct de pe termogramă reprezentîndu-se grafic raportul $\frac{\log (dw/dt)}{\log w_r}$ în funcție de $\frac{\log T^{-1}}{\log w_r}$ pentru descompunerea $(NH_4)_2SO_4$. În acest mod s-a obținut o dreaptă a cărei ordonată la origine permite determinarea valorii ordinului de reacție.

Din fig. 4 se constată că descompunerea decurge după o reacție de ordinul 0,3. Energia de activare s-a calculat din panta dreptei valoarea găsită fiind de 54,5 kcal/mol.

În continuare s-au luat în studiu amestecuri de $(NH_4)_2SO_4$ și ZnS, respectiv $(NH_4)_2SO_4$ și CuS în diferite raporturi stoichiometrice și s-au supus tratamentului termic la diferite temperaturi. Pentru determinări s-a folosit un cuptor care a permis o încălzire izotermă.

Tabelul 2

Temperaturi, [°C]		300		350		400		500	
Timp, [minute]		15	30	15	30	15	30	15	30
$ZnSO_4$, [%], raportat la $\frac{ZnS}{(NH_4)_2SO_4}$	1:1	47,0	48,5	60,0	62,5	70,5	72,8	70,8	71,6
	1:2	55,9	60,5	89,3	91,0	98,2	98,4	98,0	97,8
	1:3	70,2	73,0	96,5	96,4	98,3	98,4	98,0	94,3
$CuSO_4$, [%], raportat la $\frac{CuS}{(NH_4)_2SO_4}$	1:1	25,0	29,5	35,0	38,0	27,0	30,0	25,6	
	1:2	38,6	60,2	67,0	71,0	55,0	60,0	45,7	
	1:3	63,0	81,0	88,0	92,0	80,3	84,5	63,4	

S-a urmărit procesul de solubilizare a acestor sulfuri în funcție de temperatură, durata de încălzire și cantitatea de sulfat de amoniu adăugată.

Din examinarea datelor rezumate în tabelul 2 se constată că procesul de solubilizare crește cu durata de încălzire și cu cantitatea de sulfat de amoniu.

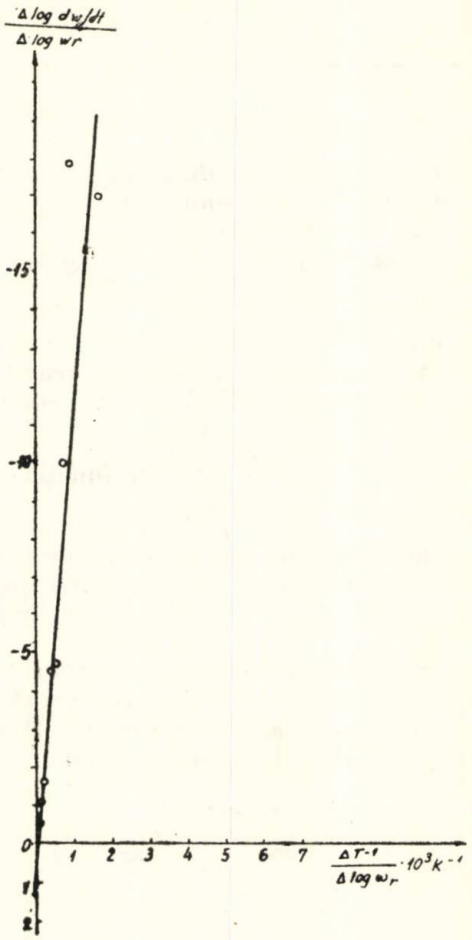


Fig. 4

Transformarea în sulfați , cu un randament de 96...98,4% pentru ZnS și 80...92% pentru CuS, are loc la temperaturi destul de scăzute (350°...400°C).

5. Concluzii

a) În scopul elucidării mecanismului reacțiilor de solubilizare a ZnS și CuS, precipitate prin încălzire cu sulfat de amoniu, s-a studiat cinetica descompunerii termice a sulfatului de amoniu.

b) S-a determinat ordinul de reacție și energia de activare după metoda încălzirii izoterme în intervalul de temperatură 290°...335°C și prin metoda Freeman-Carroll, între 400°...500°C. S-a stabilit randamentul maxim în procesul de solubilizare a sulfurilor precipitate în funcție de temperatură, timp și raportul stoichiometric între componenți.

Primită la 15 martie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Уразов Г. Г., Морозов И. С., *Изучение процесса хлорирования рубы месторождения сорчюавенцы*. ГИПХ, 5—37.
2. Kroll W. J., Met. Ind. London, **81**, 243, 252, 269, 284, 325, 341, 365 (1952).
3. * * * Metall u. Erz, **36**, 125, 101 (1939).
4. Tafel V., Metallbörse, **13**, 64, 67, 313 (1925).
5. Чижиков Д. М, *Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов*. ОПТИ, М., 1936
6. Чижиков Д. М., Билихина Г. С., Цветные металлы, *4* (1935).
7. Linde J., Hîncu I., Rotaru V., Herțescu I., Bul. Inst. polit. Iași, **XIII (XVII)**, *1—2*, 193—200 (1967).
8. Иванов Д. Г., Косев С. П., Год. выш. хим. технол. инст., София, *9*, 67—80 (1966).
9. Dupuis Th., Duval Cl., Analitica Chimia Acta, **4**, 629 (1950).
10. Маргулис Е. В., Копилов Н. И., Беискчева Л. И., ЖНХ, **XI**, 7, 1673—1678 (1966).
11. Paulik F., Paulik I., *Ferneoanalizis*. Müzaki könyokiadö, Budapest, 1963.
12. Freeman E. S., Carrol B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).

ESSAIS DE SOLUBILISER QUELQUES SULFURES MÉTALLIQUES PAR CHAUFFAGE AVEC SULFATE D'AMONIUM

(Résumé)

Pour élucider les réactions des mécanismes de solubilité à ZnS et CuS précipités par chauffage avec $(NH_4)_2SO_4$, on a étudié la cinétique de décomposition du $(NH_4)_2SO_4$.

On a déterminé l'ordre de réaction et l'énergie d'activation d'après la méthode du chauffage isotherme dans l'intervalle de températures 290°...335°C, et la méthode Freeman-Carroll entre 400°...500°C.

On a déterminé le rapport stoéchiométrique entre les composants et le rendement maximum dans le processus de solubilisation des sulfures precipités en fonction de la température et du temps.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D. C. 541.1

ABOUT THE START AND SOME OF OUR EXPERIMENTS CONCERNING THE STAGES OF THE DEVELOPMENT OF SOLID STATE CHEMISTRY-STUDIES

BY

J. ARVID HEDVALL

1. Introduction

I have been asked *in a personal way* to make the following survey of ideas and experiments of which the first ones more than half a century ago opened some principal parts of the chemistry of the solid state of matter. Together with about hundred students and engineers first at the Polytechnical Institute in Örebro and then at Chalmers Technical University in Gothenburg all factors and circumstances which were supposed to influence the physico-chemical activity of solids became investigated. First it was of course necessary to establish *if* an influence existed, the *qualitative* part of our work. The effects, in that way of working, became then quantitatively confirmed by measurements using different methods. Because of the self-evident importance of knowledge of how solids interact with ambiant media early contacts were realized e. g. with all sorts of industries, building technique, archaeology etc. I am anxious to put forward that the following pages are a survey over such experiments and measurements which must be regarded as nuclei of the tremendous development of this branch of physico-chemistry.

2. The First Ideas

In accordance with the proposal I shall also mention the very first idea the nucleous of work to come. In the small city Skara between the two big lakes Vänern and Vättern the author was born „in the shadow of a cathedral" (B l a s c o I b a ñ e z), the oldest one in Sweden ; there was also the first college (gymnasium) founded which for a very long time was keeping its traditional humanistic air. A couple of years after the turn of the

century the schoolboy's interest became concentrated on the chemical and crystallographical properties of metals, oxides and on compounds e. g. carbonates which at higher temperatures are decomposed in forming oxides. Even by a plain microscope belonging to the rather poor equipment of the school-laboratory it was however possible to observe that some crystals changed their structure when heated to temperatures characteristic for different substances. I suppose that I had some diffuse imaginations that such processes couldn't be possible without movability of some sort of building particles the nature of which at that time was unknown. (It lasted until 1912 when v o n L a u e cleared the principles of the crystal-built. To me it was not more remarkable than the falling down of the brick-stones during the change of architecture of the station-house).

Now some words about the schoolboy's observations at the railway station in the small city where modern forms of divertissements were rather limited. During a couple of years about the turn of the century I used to take a walk to the station where the house, built of brick stones, was modernized and the engines were transporting the goods to and back changing the rails. Everything trivial and demonstrating every-day happenings. Transport of big or small „things" was supposed to be possible even in the solid state. The teacher had during the lessons talked about the Aristotelian dogma *corpora non agunt nisi liquida* but I did not study latin and paid no attention to what this man had been saying two thousand years ago. I am aware of the difficulty or perhaps the impossibility to reconstruct the ideas or imaginations which existed decades ago. However I have my diaries covering also those young years. With their help I feel sure that the mentioned observations were in some way stored in the young brain and gradually ripening.

3. Continued Experiments at the University of Upsala

No doubt my doctor thesis about reactions between a great number of oxides at temperatures where no liquid or gasous phase could explain the reactivity has to be regarded from this view point. The results were only what everybody could expect and not necessary to be exposed by flood-light. Unfortunately this view-point was far from being generally recognized. A long lasting fight with people, looking, for an influence of even the smallest quantities of liquid or gasous phases, began. Such opposition came from thermodynamical experts who disregarded the often great velocity of the reactions, the generally non existing equilibria in the reaction products, the difference between surface- and bulk reactivity. There were also other attacks i. e. from scientific people who did not understand the spirit of intuition.

The laboratory at the university of Upsala was of course better equipped than the school laboratory. To my disposal tolerable furnaces, thermo-elements and a good microscope were placed (1909). At the time of my first studies there (1906) the course of analysis began with the classical and extremely instructive blow-pipe method. You could fix the cobalt component of

a sample by means of some zinc solution. A green substance was formed, the so-called R i n m a n s Green well known in Sweden since over hundred years as a good painting colour, its chemical composition however unknown. I carried out these blowpipe-analysis with variations of preparation proportions and temperatures and made the rough guessing that the product could perhaps be formed even in solid state. Thus mixtures of Co_3O_4 (black) and ZnO (white) were heated at different temperatures. By a microscope it vas established that very small green crystals began to be formed at about 500°...600°C. At higher temperatures — especially at about 900°C (the thermal dissociation temperature of Co_3O_4) they were bigger and more rapidly formed. Separated from the rest of the mixture (CoO and ZnO) they were analyzed and it was established that R i n m a n s Green consists of solid solutions of cobaltous zincate and CoO or ZnO depending on the proportions and heating circumstances. *The result of these experiments implies the first demonstrated powder reaction in non-metallic systems.* There was a lack of interest in my work at the Upsala Institution of Chemistry and also insufficient equipment which was necessary in order to continue my work — as a matter of fact I got the advice to leave my experiments and investigate some kinds of complex salts.

4. Research Work in Göttingen (1916)

I left Upsala 1916 for Göttingen in Germany, where I knew that the world-known physico-chemist T a m m a n n was occupied with the properties of the solid state of alloys. T a m m a n n had given the modern form of metallography and his institute was well equipped with appropriate types of furnaces (T a m m a n n-Ofen), special thermo-elements for analysis by heating curves etc., everything that was necessary for my work. At that time he also carried out experiments and calculations of great importance in crystallography, for instance investigations of structure transformations and the proportions of protecting noble metals in lattices of alloys in order to avoid corrosion (his Schutzgrenzen).

Because of the war the number of assistants at the institute was smaller than normally. Thus I was given a little room for myself and the necessary instruments. One of the first days of January 1916 I was received by this scientific giant known as rather queer or at least of great originality. I mentioned that I wanted to study reactions in the solid state and the influence of changes of structure or thermal decomposition processes. T a m m a n n had together with M a s i n g examined diffusion processes between a few metals in solid state. I was a little bit surprised when he said that such transport could not exist in other than metallic systems. However my experience had shown that such restrictions did not exist. At least it was possible between oxides in forming spinals or solid solutions and I replied that I would come back after having made some experiments. Mixtures of „my oxides" were slowly heated and the heating curves showed sharp jerks indicating the

reaction start corresponding to the reaction heat. I remember how surprised he was and for the first time during my studies on solid state reactivity I found a deep interest in my work.

Relieved I returned to my room and was after some weeks ready for demonstration of new results. It had been possible to show that different modifications of SiO_2 reacted with $CaCO_3$ or CaO with different rate. Tammann's interest increased and thereafter he started his investigations of this branch of chemistry which I feel proud to say that we had in common. However Tammann made his experiments with a limited group of substances where he was led by theoretical view points. My work then and for many years later had to draw the picture *in general* of the forgotten land, that field of chemistry which the famous Asia-explorer Sven Hedin significally named „The Chemical Tibet". As mentioned $CaCO_3$ was used in some mixtures. It was necessary to determinate the temperature of its thermal dissociation. In the literature ca. 800°C was given referring to a publication of the prominent french physico-chemist Le Chatelier. Impossible, my thermo-elements repeatedly registered 898°C. Finally I wrote to Le Chatelier who was answering by the following letter written exactly in this form. I am adding it here because I have often shown it to visiting frenchmen who were regarding it with almost submissive reverence [1]:

Paris 6 Déccembre 1916

Cher Monsieur

Je vous remercie de l'envoi de vos mémoires diverses combinaisons solides. Vos études sur le cobalt m'ont particulièrement intéressé. Depuis longtemps je me demandais si l'on connaissait la formule des combinaisons aves l'alumine et l'oxyde de zinc.

Je vois avec plaisir que vos mesures sur la dissociation du carbonate de chaux concordent bien avec celles que j'ai fait faire à mon laboratoire par Mr. Zavrieff. Quant'à mon ancienne mesure, elle était complètement erronée et ne mérite plus d'être reproduite.

Il me reste cependant un doute sur votre détermination du point de dissociation du carbonate de chaux. Comment êtes vous sur d'éviter la surchauffe. Je ne sais pas si les mésures statiques de Zavrieff ne méritent pas plus de confiance que des mésures faites par une méthode dynamique.

Veuilles agréer, Cher Monsieur, l'expression de mes sentiments tout dévoués,

I. L. Le Chatelier

5. A New Type of Chemical Reactions

The experiments with mixtures of SiO_2 and $CaCO_3$ had shown that the rate of the formation of calcium silicate increased abruptly at the thermal decomposition of $CaCO_3$ when CaO is so rapidly formed that it seemed probable that its lattice was in some way faulty built and because of that more reactive than the equilibrium form. At that time such imaginations were rather dark-fancy in the blue air. In Sweden my first „solid reaction steps" were still rather ragged and I was for a year working at the world's oldest (1 200

AD) joint stock ltd Soc. preparing the Pt-catalyst for their new sulphuric acid plant. Catalysis and solid state reactions are closely related and a couple of years later in the laboratory of the *Polytechnical Institute in Örebro* I had the possibility to come back to the idea about faulty built oxides' activity. Mixtures of BaC and $CaCO_3$ were made for the purpose to get mixed crystals or solid solutions of BaO and CaO at ca. 900°C. The experiments were carried out together with J. H e u b e r g e r. We were extremely surprised when the heating curve at 350°C indicated an almost explosively starting exothermic reaction. This could only be explained by the reaction $BaO + CaCO_3 = BaCO_3 + CaO + Q$, where Q is the reaction-heat. This was a type of reaction unknown before. By variation of oxides and salts according to the formula $M'O + M''XO_n = M''O + M'XO_n + Q$ (positive), *the general validity of such powder reactions was shown*. Another surprise was that the starting temperature is determinated by the oxides, the nature of the salt being of very small influence, at least not observable by plain heating curves. The reactions for instance $BaO + MgSiO_3 = BaSiO_3 + MgO$ occuring with great at such a low temperature stopped the tenacious attempts to explain the powder reactions by liquid or gaseous phase. These reactions were also giving rise to a lively discussion of the mechanism of such processes and of „solid reactions" in general. I shall mention this later. It was a great encouragement that but a year after the discovery some types became applicated in various sorts of technique e. g. silicate industries, powder metallurgy and later electronics, where for instance ferrites could be produced at low temperatures. In many cases it was a considerable advantage that molten phases could be dispensed with [2], [3].

6. Influence of Hereditary Structures, Transition States

During the mentioned sejourn at Falun the problems of the production of the „Falun red" — the very popular paint in Sweden — were discussed. It was known that the wanted colour could be acchieved only when the starting material was a product of wathered FeS_2. The main substance was of course Fe_2O_3 but the details concerning raw material and heating temperature were not known. It was necessary to prepare pure Fe_2O_3 from a number of iron-sulphates heated at different temperatures and to make X-ray-analysis. This was carried out at the University of Lund together with my wife (1920). The result was that it was inevitable to use an iron sulphate heated to about 800°C at which temperature it was completely decomposed in forming Fe_2O_3. At higher temperatures the beautiful red colour became changed into grey-violet (*caput mortuum*). Experiments with the red and grey-violet preparations in mixtures with CaO established that the red preparation was more reactive. This could be explained only in assuming imperfections in the red Fe_2O_3-lattice caused by retained „sulphate structures" which disappeared at higher temperatures. *This result implied the first hereditary structure effect on the colour of a substance* [4].

After the X-ray investigations at professor S i e g b a h n s laboratory I returned to the Polytechnical Institute in Örebro where I had two assistants continuing the study of powder reactions in different mixtures. Then we found the expected influence of crystallographical structure changes. In mixtures of for instance CaO and Ag_2SO_4 the reaction starts at the transition temperature of Ag_2SO_4 at about 415°C and not at the normal exchange temperature in CaO-mixtures ca. 515°C (1923). It was also shown that in mixtures of BaO and copper-halides (CuX, X = Cl, Br) the temperature where BaX_2 is rapidly formed coincides with the temperatures where the halides change from electronic to electrolytic conductivity, resp. ca. 250°C and 280°C (1927) [5].

7. First Discussion of Reaction Mechanism

This was the first result which showed the influence of migrating ions. Some years later C a r l W a g n e r studied the mechanism of reactions in solid systems of oxides and electrolytically conducting halides mathematically confirming the coincidence of the yield of the powder reaction and the electrolytical process [6]. It is only natural that W a g n e r at first thought it possible to explain all powder reactions by migrating ions. At the symposium in Darmstadt (1938) we had the opportunity to discuss the different conditions concerning preparations, reaction rate and temperatures of the experiments. The great rate of the reactions, f. inst. in mixtures of BaO and $CaSiO_3$, couldn't of course be explained by transporting ions. We agreed on the two types of reactions, those with other transporting particles than ions and the other ones based on electrolytical conductivity. Some years later it was shown that the mechanism is more complicated (cf. later).

8. Some Examples of Early Contact with Industries

The town Örebro and its institutions have always had close contacts with mining manufacture of the Bergslagen-district. One of our problems in cooperation with iron works was briquetting of their red iron ore. We had already at that time (ca. 1925) some experience of the special activity of surfaces. Compacts of the ore weakly reduced by the factory's CO-containing gas producing faulty built surface particles of Fe_3O_4 (or solid solutions of other oxides). In this way the briquetting or sintering process in solid state became facilitated and became used in full scale, especially in the Powder metallurgy (S c h w a r z k o p f) [7].

In the same district there were also other industries. One of them was the world-famed Nobel Powder Factory (Bofors, Gyttorp). One of the experts there had been listening to a lecture about the exchange reactions and asked me if some kind of them possibly could be used as detonating cap. It lied near to make use of the violently occuring reactions at temperatures of structure transformation in appropriate powder mixtures. Small quantities of Ag_2SO_4

(cf. above) were mixed with different oxidizable metals e.g. Fe. Rapid reactions took place at the transition temperature and explosively also in mixtures of Mg and Ag_2SO_4. Such a mixture was inserted in a cord of dynamite and electrically ignited. The dynamite however did not explode! This should not have been mentioned here if this negative experiment hadn't in a very instructive way shown the necessity of sharp resonance between the explosion waves of detonator and explosive agent. The years at the Polytechnical Institute in Örebro were as mentioned often interrupted, also a couple of times by vicariates at the Chalmers University of Technology. Since 1927 I have been and (1972) am still working there.

9. The first Years with Mapping of the „Chemical Tibet"

During the first years together with a great number of students or young engineers who were putting their ploughs in limited parts of the „Chemical Tibet" its map was in principal drawn. Such research program implied investigation of all factors which could be assumed to influence the activity of solids with other solids, liquids or gases i. e. :

A. Transition and thermal decomposition processes forming faulty built active phases.
B. The special circumstances of crystal surfaces.
C. Different crystallographic surfaces.
D. Guest particles and imperfections in the host lattice.
E. Dissolved chemically inert gases.
F. Stoichemical deviations from normal formulae.
G. Irradiation by light or other electro-magnetic waves.
H. Supersonic treatment.
I. Change of magnetic state (ferro, para).
J. Change of electric state.
K. Electric charge or conducted current.

It was as mentioned necessary to establish *if* such expected effects existed, which intuitively were expected. In all these cases they became verified and were together with my collaborators published in a great number of scientific journals in many countries. In many cases it was possible to make quantitative measurements even at the preliminary experiments. All these results and later ones are accounted for in my books [8]...[11].

10. Advanced Studies, Technical and other Contacts

During about 15 years my professorial chair of the faculty of Chemical Technology it was natural that it existed a close contact with almost all kinds of industries, because, all of their methods and products in some way depend on the properties of solid materials. Even during the last years of this period scientists from many countries were coming to the institute for advanced

research work. The investigations became concentrated on systems and problems which were before only qualitively treated with. Among many others the investigations of R. J a g i t s c h shall be mentioned. Together with collaborators he brought up the question of the *mechanism of the exchange reactions* and showed by different methods that the surface transport in many cases occurs by migrating uncharged particles (moleculoids) [12]. Unfortunately his work could not be continued. Since I was officially retired as director (1956) the working program of the institute became thoroughly changed. The results obtained by J a g i t s c h have however considerably contributed to the study of the complicated mechanism of powder reactions which now is a part of the work at one of the laboratories for inorganic chemistry V a n n e r b e r g) at our university [13].

10.1. About the Mechanism

The problem of the reaction mechanism can be regarded as an „integral" over many of the program's „differentials". Consequently quite a few methods have to be used. In most cases the determination of rate, nature and ways of the transporting particles by means of appropriate radio-isotopes gives valuable information. As instances of R. L i n d n e r's and his collaborators results obtained by such methods the following may be mentioned here (cf. [8]...[11]). A previously unknown transformation of the structure of $PbSiO_3$ became determinated. Of great importance for silicate industries was the establishment that in powder mixtures of CaO and SiO_2, Ca_2SiO_4 is formed first even if the proportions of oxides are not 1:1. Using compacts of $PbSiO_3$ it was also possible to divide the curve of measured diffusion in two parts, one showing the transport at the surface $dx/dt = C'$ and the other in the lattice $dx/dt = C''/x$ [9, p. 73]. F r e n k e l, S c h o t t k y, W a g n e r and Z w i c k y had before these investigations drawn the attention to the many kinds of lattice distortions. Studies carried out by physicists had shown the influence of such imperfections or structure dislocations on lattice diffusion processes. It was evident that the mechanism of reactions between solids and ambiant substances is more complicated than expressed by the mentioned formulae which must be regarded as summaries of processes the details of which are far from completely known. Consequently the results obtained by L i n d n e r and many other publications must be looked upon in this way [14].

To the influence on the mechanism of different kinds of *lattice imperfections* the still insufficiantly known particular surface structure circumstances must be added. It is also necessary to take into consideration that all such irregularities change with the temperature at the measuring experiments. It is only during the last years that it became possible to get some information of the structure of the uppermost surface layer where of course every interaction with ambiant media begins. However even the different LEED- and REED-apparatus-methods are as yet usable under superhigh vacuum and

rather limited circumstances. Consequently we must be aware of the paradox that *we know too little about the very first step of every kind of interaction between a solid and ambiant media* (reactions, catalysis, absorption etc).

10. 2. Part of Work, Concentrated on Silicate Problems

Some industries in Sweden producing silicate products (china ware, brickstones, cement, glass) were interested in concentration of a part of our work on their special problems. *The Swedish Institute of Silicate Chemistry* became founded and I left (1944) the chemical technology in general and was given a special chair for research. A group for silicate research in theory and technical applications was constituted with F. S a n d f o r d as top-man. S a n d f o r d's doctor-thesis was a study of the influence of the kiln atmosphere on the qualities of ceramic products. Together with collaborators some important problems were solved concerning for instance colour, porosity, compressive strength and damages on building materials by frost. Quite recently he showed that the orange-red colour of Fe_2O_3 — normally changing into grey-violet at about 850°C — is maintained if the preparation is heated in O_2 at high pressure at much higher temperatures. It is surprising that the reactivity of such Fe_2O_3 preparations with e. g. CaO is very much decreased. This observation has a far-reaching interest concerning many technical branches and for preservation against corrosion. It is evident that such experiments have to be continued with systems of different substances and gas atmosphere. In connection with the brick stone investigation experiments also with super-cooled water were made. In spite of the crystallization centres of the rough brick-stone surface the sucked-in polywater (many modifications possible) was kept liquid at −8°C [15].

These glimpses of research work carried out of the special silicate group are picked out in order to give an illustration of its activities. Following the same selection principle and the order of the working program some instances of results obtained at our other laboratories shall be mentioned.

10. 3. Some Catalytical Problems in Cooperation with Industries

Our experiments with the reactivity of solids gave continued close contacts also with catalytical problems, where phase boundaries, faulty built crystal surfaces play a fundamental part. The laboratory was often charged to help industries — in Sweden as abroad — with such questions. The following instances may be mentioned. In cases where Fe_2O_3 pure or in mixtures is used as catalyst it was necessary to point out the importance of exact control of the conditions of preparing e. g. starting material, temperature crystallographic properties. Very often it was supposed that the analytical data were sufficient. Factories for production of H_2SO_4 which use mixtures of V_2O_5 and TiO_2 as catalyst for the reaction $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$. It was shown that only one of the three modifications of TiO_2 is usable and that some

not wanted effects appear at temperatures where transformation processes between the different modifications occur. Similar observations were made in collaboration with factories where their methods are based on oxidation of linseed oil (dye-stuffs, plastics) [16]...[19].

10. 4. Guest Particles , Geological and Mineralogical Contacts

One of the first results of the influence of transition processes on the rate of diffusion was that small quantities of Fe_2O_3 penetrate into the SiO_2-lattice forming solid solutions at the temperature where cristobalite is formed (1931). This result as well as many others brought our work in contact with *geological* and *mineralogical* problems. For instance it was established that the colour of some minerals and precious stones in many cases depend on interaction with ambiant substances, the diffusion process being facilitated by transition processes. The concept *mineralography* became introduced (1940) as younger however not less important sister of metallography [21]...[24].

The colouring effect can be facilitated by free *guest particles* in the host lattice. This is the case when the crystallographical properties are so different that solid solutions or mixed crystals can not be formed. Especially if the volume or the electric charge of the guest particles are considerably different from the host-lattice particles — even in small quantities — can cause distortion states which increase the reactivity of the crystal. This was shown by a series of experiments started 1930 which also established that guest particles in many cases increase the *crystal growth*. Later also these effects have been theoretically calculated by many theoretical experts working in this connection. The results have been observed at the first laser constructions.

Our experiments of this kind were also carried out in cooperation with industries using minerals as starting material. Especially the metallurgists had a long experience of the behaviour of „the same" minerals often showed individual deviations which could not be explained by the analytical data. In those cases our experiments with the influence of guest particles, varying to some extent depending on the lodes, solved their problems.

When a new field of research is opened it often happens that too far-reaching extrapolations are made concerning the application of the obtained results. R o b a u l t and P e r r i n advanced the hypothesis that some types of rocks were formed by reactivity in the solid state. J a g i t s c h was working also with such problems and he showed that even in systems with ions or other particles with great transporting qualities such an explanation of formation of rocks is impossible [25], [26].

10. 5. Dissolved or Adsorbed Inert Gases

One of the supporting industries for silicate research was a big glass factory. At one of the visits there I observed that the workmen were blowing in SO_2 in the lear. This was new to me but I heard that it was necessary

in order to improve the quality of the glass. This event started a long lasting research work about the *influence of inert gases* on the properties of solids in general. It was of course necessary to exclude the influence of chemical reactions. At experiments with glass N_2, O_2 air were used. Reactions with BaO, SrO, CaO and MgO and glass of different qualities were used. Surprisingly great differences in the reaction yield were measured [27], [28].

The investigations were also made with different oxides, e. g. SiO_2 and Al_2O_3 instead of glass with respect to their reactivity and *adsorption capacity* which approved highly depending on the gases and on temperature and time of preheating. Experiments of this kind were also made in cooperation with hospitals, where capillary glass tubes in many cases are used [29].

10 . 6. Stoichemical Factors

Another sort of „lattice distortions" are *stoichemical deviations* from normal formulae. In connection with the capillary experiments sulphides and selenides with determinated deviations were used. As expected considerable differences in adsorption capacity in comparison with the corresponding normal compounds were established [27], [11, p. 66]. In consideration of the fact that the composition of a great many of chemical compounds deverge from sharp formula such effects play an important part, not always paid attention to.

10. 7. Photo-chemistry Widened

The photography and many well known physical phenomena invited to look for an influence of irradiation by absorbable wave-lengths on reactivity in general and on adsorption capacity. The first experiments were carried out with doped sulphides used as adsorbants of different dye substances (1943). Compared with the values obtained in darkness or with not absorbable wave-lengths (which gave the same effect) an enormous influence was observed. The effect was *de facto* so interfering that even the rate of dissolving of e. g. the red Fe_2O_3 was much greater when irradiated by the complement green light than by red light or when kept in darkness (1914) [31], [11, p. 66].

These experiments implied also irradiation of white crystals. Different surfaces (basis and prisma) of CdJ_2 were irradiated by ultraviolet wave-lengths. Because of differences in atomic density and structure only the prisma-surfaces became blackened (1940). This effect has been used in some instruments based on the peculiar sensitivity of unequal crystallographic surfaces [11].

In collaboration with botanists experiments with grass were made. Irradiated by green light it was growing rapidly giving a tight „grassy carpet". With red light the growth was very poor and the few straws almost white.

Our work in this branch was extrapolated to studies of the *influence of supersonic waves.* Interferometric measurements established e. g. that the rate of formation of protecting films on metals very much depends on the

calculated choice of metal-gas (1944). Such effects were known before but our experiments were carried out in cooperation with an industry in order to improve isolating films in transformators [32].

10. 8. Experiments with Selenium

In some way related to the photo-adsorption phenomena were our measurements of the dissolving rate of selenium in light or in darkness. It is well known that the properties of selenium are sensitive to different wavelengths of light. The everywhere used light-houses are based on this principle. Tablets of selected parts of Se were exposed at 22°C to plain daylight of definite strength. The dissolved (sodium sulphate solution) amount of the irradiated tablets was in all experiments much bigger than in darkness. The times of the experiments were of course kept constant. I have been informed by NASA that similar effects were applied in Pasadena for the special methods of development of the moon photographs [11, p. 70].

10. 9. Epitaxy Problems

The observed influence of lattice-structure and crystallographical properties gave a selfevident contact with epitaxical problems observed in experiments carried out with substances used for reactions, adsorption, catalysis, crystal growth etc. The name of epitaxy is relatively new, the phenomena however for decades known. In this review this was already touched in connection with the irradiation experiments. Directly we investigated such effects e. g. on measuring the differences of the rate of thermal dissociation processes at different surfaces of $CaCO_3$ (1935) [11, p. 40].

10. 10. Exchange of Electrons at Phase Boundaries

Nearly related to these results and to the mechanism problem — no doubt fundamental in this connection — is an old idea which however because of limited possibilities to get collaborators, after my being retired, first some years ago could be tested. The exchange of electrons between reacting phases e. g. metals and corrosive gases must be influenced by the metal's electrical charge or conducting current. Varying with the nature of the phases, the electrical data and the temperature, an effect of the electronic transport, positive or negative, and of course varying in greatness must exist. Very thin Cu- or Ag-tubes, kept at constant temperature by through the tubes streaming water, in an atmosphere of e. g. H_2S, Cl, Br. The electrical data were adapted to the components. As expected the results were conforming the hypothesis. In some cases the effect could be measured by a good balance (V a n n e r b e r g). Once more a virgin field became opened and it was emphasized that the choice of metals e. g. for high tension lines or transformators is of great importance. Observations of corrosion in technical scale

were made [13]. These experiments are now continued by H. T e r e m in Istanbul. He was spending a year at our institute and became interested in this idea.

10. 11. Change of Magnetic and Electrical State

The qualitative mapping period was gradually finished about 1935. There were however as mentioned many of even the first results which could be used for quantitative measurements. In some cases the theoretical treatment was — and to a certain extent still is — so complicated that explicite answers of the questions are as yet not exactly acchieved. To these probilems belong the influence of change of magnetic and electrical state. Both of them were the last parts of the working program.

This personal way of giving account of the exploring voyage in the „Chemical Tibet" may allow me to mention my discussion about a possible influence of changes of the magnetic state with W e r n e r H e i s e n b e r g, at the Akademie der Wissenschaft in Göttingen one of the first years of the Thirties. I was letting fall a word that perhaps it would be possible by chemical or catalytical processes to determinate the C u r i e point i. e. the temperature at the transition of ferro- to para-magnetism. H e i s e n b e r g said that such spin changes in the lattice probably were too weak to be registred in that way. He promised to make calculations. I suppose he had forgotten it and in the meantime S a n d f o r d (1935) confirmed my hypothesis. Experiments made with nickel and many other ferromagnetica established by means of different catalytical processes, e. g. $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2$, that the C u r i e points could be exactly determinated. Kinetic measurements carried out by C o h n (1940) confirmed the *magneto-catalytical effect* also with other systems [11, pp. 76, 78—80]. Later Y a m a s a k i published (1961) a theoretical treatment of this phenomenon [33].

At last during the time of mapping work it was tempting to look for a physico-chemical effect of such changes of the interior polarisation which take place at relatively sharp temperatures in the lattice of many organic compounds. They used to be called „electrical C u r i e-effects". Powder reactions with such compounds are difficult to interpret definitely. Thus we measured the dissolving rate of the seignette-salt and found a marked change at 22°C, exactly the temperature of the abrupt polarization change determinated before by many physicist [11, p. 81].

11. Conclusions

By these very limited instances of our work in this for almost 2 000 years overlooked branch of chemistry or physical chemistry of solids I hope to have followed the request to present a survey of principle results. Since the topography of the „Chemical Tibet" became known the measurements — the knowledge of its „summits" and „valleys" was the main part of the continued work.

The first international congress concentrated on the *Reactivity of Solids* took place in Göteborg 1952 and was attended by about 400 scientists from almost every part of the world, chemists, physicists, geologist, mineralogists, archeologists and technical experts. Such congresses have been arranged every 4th year, changed between different countries. I have always drawn the attention to the fact that many of our results and innumerable others have to be regarded as way-marks in the mystery also of the „Chemical Tibet".

Received, January 20, 1973

Swedish Academy of Sciences,
Dept. of Chemistry,
Stockholm, Sweden

REFERENCES

1. Hedvall J. A., Z. Anorg. u. Allgem. Ch., **96**, 64 (1916); Ibid., **96**, 71 (1916); Ibid., **98** 47 (1916); Ibid., **98**, 57 (1916).
2. Hedvall J. A., Neuberger J., Z. Anorg. u. Allgem. Chemie, **122**, 181 (1922); Ibid., **128**, 1 (1923); Ibid., **135**, 49 (1924); Ibid., **140**, 243 (1924).
3. Hedvall J. A., Norström E., Z. Anorg. u. Allgem. Chemie, **154**, 1 (1926).
4. Hedvall J. A., Z. Anorg. u. Allgem. Ch., **120**, 327 (1922).
5. Hedvall J. A., Z. Anorg. u. Allgem. Ch., **170**, 71 (1928).
6. Wagner C., Z. Phys. Ch., B **22**, 181 (1933).
7. Hedvall J. A., Z. Phys. Ch., **123**, 33 (1926).
8. Hedvall J. A., *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe.* Barth, Leipzig, 1938; printed by Eduard Brothers, Ann Arbor, 1934.
9. Hedvall J. A., *Einführung in die Festkörperchemie.* Vieweg, Braunschweig, 1952.
10. Hedvall J. A., *La Chimie des Solides.* Univ. Libre, Bruxelles, 1955.
11. Hedvall J. A., *Solid State Chemistry, whence, where, whither.* Elsevier, Amsterdam, 1966.
12. Jagitsch R. a. collaborators, cf. [9], [11].
13. Hedvall J. A., Vannerberg N. G., Blomqvist P. O., Acta Chem. Scand. **22**, 363 (1968).
14. Lindner R. a. collaborators, cf. [11]; Acta Chem. Scand., **6**, 468 (1952).
15. Sandford F., Trans. Chalmers Univ., *282*, 3 (1963); Ibid., *330*, 3 (1970).
16. Hedvall J. A., Hedin R., Ljungqvist S., Z. Elektrochem., **6**, 300 (1934).
17. Hedvall J. A., Chem. Rev., **15**, *2*, 139 (1934).
18. Hedvall J. A., Lundberg B., Ark. Kemi, Mineralogi, Geologi, **17A**, 12 (1943); Ibid., **24B**, 1(1943).
19. Hedvall J. A., Günther T., Z. Anorg. Allgem. Ch., **251**, 305 (1943).
20. Hedvall J. A., Kem. Maanadsblad, **9**, 93 (1943).
21. Hedvall J. A., Tekn. Tidskrift, *29* (1948).
22. Hedvall J. A., Trans. Chalmers Techn. Univ., *306*, 1 (1965).
23. Hornstra J., Roeder E., J. Amer. Ceram. Soc., **51**, *4* (1968).
24. Мчедлов, Петросснян, Силикат. техн., **18**, 19 (1967).
25. Jagitsch R., Z. Naturforsch., **4a**, *2*, 97 (1949).
26. Jagitsch R., Ark. Kemi, Minerali, Geologi, **1**, *3*, 85 (1948).
27. Hedvall J. A., Trans. Chalmers Techn. Univ., *207*, 1 (1959).
28. Hedvall J. A., Rev. l'Ind. Chim. Belge, 27-e Congres Internat. de Chimie Industr. (1955).
29. * * * Central Glass a. Ceram. Reg. Inst., Calcutta, *5* (1958)
30. Hedvall J. A., Nord G., Ark. Kemi, Mineralogi, Geologi **17A**, *11* (1943).
31. Hedvall J. A., Wallgren P., Mansson S., Kolloid. Z., **95**, 39 (1941).
32. Hedvall J. A., Ekvall G., Dahr K., Arkiv Kemi, **18A**, *11* (1944).
33. Yamaguchi S., Z. Anorg. u. Allg. Chem., **30**, *5*, 116 (1960).

ASUPRA ÎNCEPUTULUI CERCETĂRILOR ȘI A EXPERIMENTĂRILOR NOASTRE PRIVIND STADIILE DEZVOLTĂRII CHIMIEI STĂRII SOLIDE

(Rezumat)

După ce subliniază formarea primelor concepții privind fizico-chimia stării solide, încă din timpul studiilor liceale și universitare, autorul descrie cercetările efectuate în acest domeniu în cadrul pregătirii tezei de doctorat la universitatea din Upsala și ulterior la Göttingen, la institutul politehnic din Örebro și la universitatea din Chalmers unde activează ca profesor și în prezent.

Studiile se referă în special la cinetici, mecanisme de reacție, modificări de stare magnetică și electrică precum și la unele aplicații în industrie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

УДК 541.123.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ДВУХ ЖИДКИХ ФАЗ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ: ВОДА — МЕТАНОЛ — ТОЛУОЛ

Г. ИОНЕСКУ и ОВИДИЮ РОМАН

1. Введение

При экстракционном разделении одного компонента гомогенной смеси, неподсредственно приводится к равновесию двух жидких фаз в многокомпонентных системах. Исследование равновесия этих жидких фаз, а также распределения компонентов по всему обьему система, представляют собой особенное значение для этих физических процессов.

Как показал большой экспериментальный материал, вопрос распределения одного компонента тройной системы между двумя жидкими фазами — разрешен по закону Нернста — лишь только для идеальных систем. К этому вопросу, теоретические и практические информации получаются при изучении кривой взаймной растворимости компонентов, критической точки растворимости и нод исследуемой системы.

Построение кривой растворимости, нод и определение критической точки, были детально описаны в литературе [1], [2].

Эта работа посвящена исследованию тройной системы вода — метанол — толуол, с целью добавления информаций по системам типа вода — алифатический алкоголь — толуол [3] и вода — ароматический растворитель — метанол [4]. Для этой цели был использован „метод сечений" [1], содержание которого заключается в приготовлении некоторых серий растворов, каждая из этой серий характеризована постоянным отношением между взаимнонерастворимыми компонентами, но отличаются по содержанию распределяемого компонента.

Для каждой из этих растворов определяется физическая величина, то есть показатель преломления, плотность и другие. Употребляя эти данны, были построены функциональные кривые в координатах : физическая величина — содержание распределяемого компонента. Сечение этих кривых с прямыми постоянной физической величины, позволяет найти данны необходимые построения нод. Состав тех двух жидких фаз в равновесии, соответствует координатам точек сечения между нодами с кривой растворимости, на треуголнике состава Гиббса.

2. Экеспериментальная часть

Исследование система вода – метанол – толуол заключается определением кривой растворимости и коэффициента распределения метанола между водой и толуолом. Изучалось также зависимость коэффициента распределения по концентрации метанола в исходных смесях.

Температура была 25°C.

Для исследования были взяты следующие вещества : метанол с $n_D^{25} = 1{,}3255$, толуол с $n_D^{25} = 1{,}4940$ и вода – бидистиллированная.

2. 1. Определение кривой растворимости

Взаимная растворимость компонентов система была определена по методу изотермического титрования, при 25°C. Метод подробно описан в литературе. Он сводится к визуальному наблюдению фазового перехода при добавлении к исходной смеси третьего компонента, которым производят титрование.

Тройным системам, при границей стратификации, были определены показатели преломления, при 25°C. Эти данные показаны в таблице 1 и необходимы для изучения зависимости коэффициента распределения метанола от его равновесной концентрации в жидкой фазе, а также для проверки данны по графической пути.

На рис. 1 показана кривая растворимости.

2. 2. Определение нод и критической точки растворимости

Для построения системы нод и определения критической точки растворимостимы использовали „метод сечения“ области расслоения. Изучались пять сечений характеризующихся следующим весовым соотношением между водой и толуолом : *I* – 5/95, *II* – 10/90, *III* – 20/80, *IV* – 30/70 и *V* – 40/60. Комплексы в каждом сечении готовились таким образом, чтобы охватить гетерогенную и гомогенную область тройной системы.

После установления равновесия при 25°C, измерялся показатель преломления водных и толуольных фаз комплексов сечений на рефрактометре А б б е, с термостатирующей установкой. Результаты представлены в таблице 2 и на рис. 2.

Числовые данны, а также функциональная диаграмма, показывают что переход гетерогенной системы в гомогенную, происходится с резким понижением показателя преломления. Эти точки прерывания соответствуют составу тройных комплексов при границе расслоения. Они располагаются на кривой которая разграничит гетерогенную область. На рис. 2 эти точки записывались буквами *а*, *б*, *в*, *г*, *д* для водной фазы, соответственно буквами *а′*, *б′*, *в′*, *г′*, для толуольной фазы.

Таблица 1

Взаимная растворимость компонентов система : вода — метанол — толуол, при 25°C

Вода вес %	Толуол вес %	Метанол вес %	n_D^{25}	Вода вес %	Толуол вес %	Метанол вес %	n_D^{25}
0,57	89,2	10,2	1,4783	16,5	17,3	66,2	—
0,92	85,2	13,9	1,4721	18,7	14,4	66,9	1,3570
1,43	79,3	12,4	1,4620	21,6	11,4	67,0	1,3529
2,23	72,2	25,6	1,4562	24,8	8,50	66,7	1,3500
3,31	62,3	34,4	1,4290	28,7	6,46	64,9	1,3474
4,80	53,0	42,2	1,4046	30,8	5,17	64,0	1,3464
5,12	50,6	44,4	1,4041	34,9	3,41	61,7	1,3442
7,24	40,5	52,3	1,3914	51,9	0,78	47,4	1,3420
5,75	44,2	50,1	1,4004	45,9	1,20	52,9	1,3423
7,60	38,7	53,7	1,3901	56,5	0,57	43,1	1,3417
8,71	34,3	57,0	1,3846	67,6	0,28	32,1	1,3400
11,0	28,0	61,0	1,3748	—	—	—	—

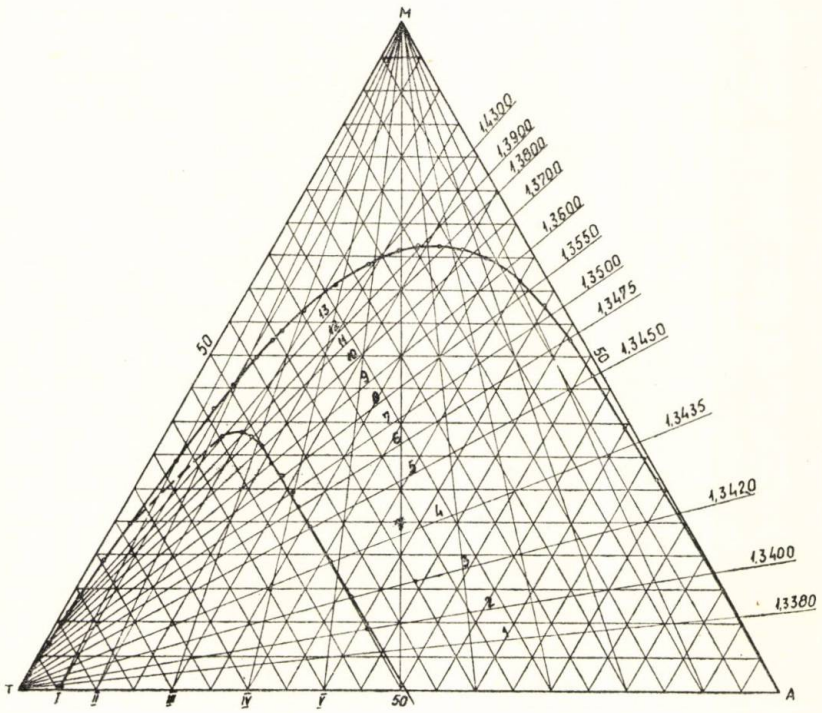


Рис 1. — Кривая растворимости.

Таблица 2

Цифравой материал для зависимости n_D^{25} *— вес % метанола*

Метанол вес %	n_D^{25} — сечение *I*		Метанол вес %	n_D^{25} — сечение *II*	
	Водная фаза	Толуольная фаза		Водная фаза	Толуольная фаза
0	1,3325	1,4940	0	1,3325	1,4940
2,5	1,3420	1,4930	3,0	1,3410	1,4935
5,0	1,3449	1,4914	6,0	1,3430	1,4920
7,5	1,3482	1,4895	9,0	1,3450	1,4909
10,0	1,3540	1,4875	12,0	1,3482	1,4894
12,5	1,3604	1,4850	15,5	1,3530	1,4875
15,0	1,3685	1,4811	18,2	1,3580	1,4858
17,5	1,3800	1,4770	21,5	1,3643	1,4828
20,0	1,3960	1,4710	24,0	1,3700	1,4800
22,5	1,4160	1,4602	26,0	1,3768	1,4767
			28,5	1,3865	1,4718
	Гомогенная система		31,0	1,3995	1,4655
			32,7	1,4120	1,4575
24,5	1,4501				
26,0	1,4462			Гомогенная система	
29,5	1,4403				
			34,5	1,4295	
			38,0	1,4240	
			41,2	1,4190	

Метанол вес %	n_D^{25} — сечение *III*		Метанол вес %	n_D^{25} — сечение *IV*	
	Водная фаза	Толуольная фаза		Водная фаза	Толуольная фаза
0	1,3325	1,4940	0	1,3325	1,4940
2,5	1,3375	1,4935	2,5	1,3360	1,4938
4,5	1,3400	1,4930	5,0	1,3385	1,4935
7,0	1,3415	1,4925	8,0	1,3400	1,4929
10,4	1,3430	1,4916	12,5	1,3410	1,4920
15,4	1,3450	1,4907	18,0	1,3430	1,4912
20,1	1,3480	1,4897	24,0	1,3465	1,4902
25,5	1,3537	1,4879	29,0	1,3490	1,4897
30,2	1,3603	1,4850	35,5	1,3556	1,4883
35,3	1,3700	1,4812	41,0	1,3640	1,4856
37,8	1,3758	1,4790	46,0	1,3735	1,4814
40,5	1,3830	1,4750	49,0	1,3810	1,4763
42,0	1,3885	1,4722	52,0	1,3900	1,4690
44,0	1,3972	1,4680			
45,5	1,4045	1,4645		Гомогенная система	
	Гомогенная система		54,0	1,3920	
			56,5	1,3885	
47,0	1,4050		59,5	1,3842	
50,0	1,4010		—	—	
54,0	1,3950		—	—	
60,0	1,3877		—	—	

Таблица 2 *(продолжение)*

n_D^{25} — сечение V			
Метанол вес %	Водная фаза	Метанол вес %	Водная фаза
0	1,3325	36,0	1,3500
2,5	1,3345	44,5	1,3600
5,0	1,3370	50,5	1,3700
9,0	1,3390	55,0	1,3800
12,5	1,3395		Гомогенная система
19,0	1,3419	58,5	1,3832
32,0	1,3470	67,5	1,3720

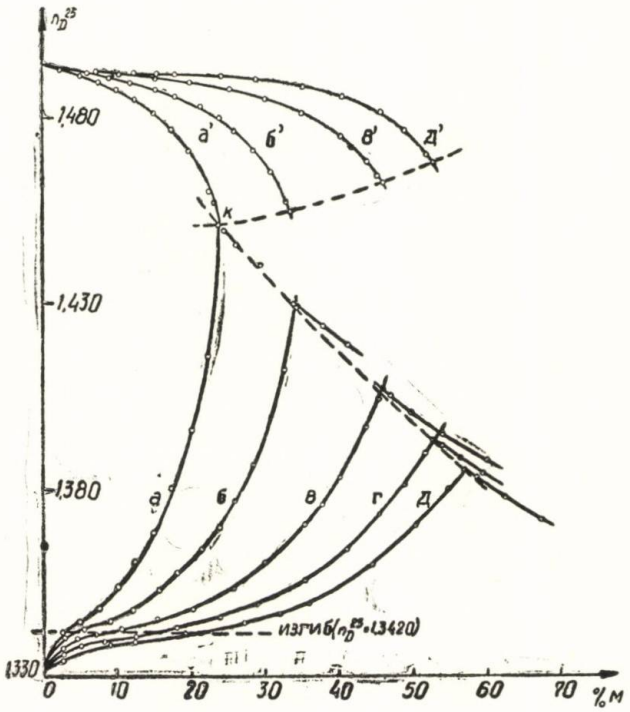


Рис. 2. — Функциональная диаграмма показатель преломления — вес % метанола.

Функциональная диаграмма представляет собой в виде петель, соприкасающихся в критической точке растворимости. Внутри каждой петли располагается вся совокупность нод. Для исследуемой системы состав критической точки есть : 24,5% метанол, 73,0%толуол и 2,5% вода, в вес %.

Для построения нод выбрали, на графике рис. 2, определенные значения показателя преломления водной фазы. Вдоль ноды показатель преломления – постоянны. Данные, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Необходимые данные для построения нод

n_D^{25}	Сечение	Метанол вес %	n_D^{25}	Сечение	Метанол вес %	n_D^{25}	Сечение	Метанол вес %
1,3380	*I*	1,0	1,3475	*I*	6,8	1,3800	*I*	17,5
	II	1,5		*II*	11,5		*II*	27,0
	III	2,5		*III*	19,2		*III*	39,5
	IV	4,2		*IV*	26,5		*IV*	48,5
	V	6,0		*V*	32,0		*V*	55,0
1,3400	*I*	1,5	1,3500	*I*	8,2	1,3900	*I*	19,5
	II	2,5		*II*	13,3		*II*	29,5
	III	4,5		*III*	22,2		*III*	42,0
	IV	6,0		*IV*	30,0		*IV*	52,0
	V	8,5		*V*	36,0		*V*	58,0
1,3420	*I*	2,5	1,3550	*I*	10,3	1,4300	*I*	23,5
	II	3,5		*II*	16,5		*II*	34,0
	III	7,5		*III*	26,5		*III*	48,0
	IV	10,0		*IV*	35,0		*IV*	—
	V	12,5		*V*	40,5		*V*	—
1,3435	*I*	3,5	1,3600	*I*	12,5			
	II	6,0		*II*	19,3			
	III	12,0		*III*	30,0			
	IV	15,5		*IV*	38,5			
	V	19,0		*V*	44,5			
1,3450	*I*	5,0	1,3700	*I*	15,2			
	II	9,0		*II*	23,8			
	III	15,5		*III*	35,2			
	IV	22,0		*IV*	44,2			
	V	27,0		*V*	50,5			

С целью получения критической точки растворимости, мы употребляли и графический метод Ш е р у д а. Этот метод подробно описан Т р а й б а л о м [2] и пригоден для тройных систем, ноды которых имеют малый угол наклона. Для тройной системы вода – метанол – толуол, ноды имеют большие углы наклона, случай не в пользу построения нод, в придлижении критической точки, по этому методу. Поэтому, мы считали здесь положение критической точки, то, определенно по функциональной диаграмме (рис. 2).

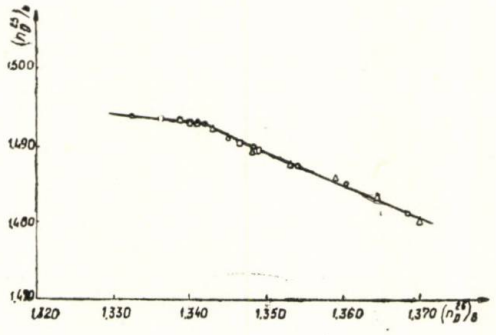


Рис. 3. — Кривая соответствии.

Взаимное положение нод а также их положение к гетерогенном поле, разрешают установливать важные выводы, относящейся к тройной системе. Так, в соответствии с правилом М е р ц л и н а [3], в тройных системах, включающие одну преобладающую двойную систему, ноды расходятся пучком, в сторону преобладающей двойной системы. В изучаемой нами системе, преобладающая – эта система вода – метанол. Также, в такой системе, ноды располагаются на поле расслоения неравномерно : сгущаясь в направлении критической точки (5...13 – рис. 1) и к основанию треугольника состава (1...2 – рис. 1). В средней части поля расслоения, ноды расходятся (2...5 – рис. 1), то что может быть связанно с образованием в водной фазе гидрата метанола [4]. Взаимодеиствие между водой и метанолом находят отражение на кривых состав – свойство фазы и на кривой соответствия (рис. 3). На этих кривых находятся точки перегиба, при той же самой величине, 1,3420, показателя преломления водной фазы ; $(n_D^{25})_o$ – показатель преломления толуольной фазы и $(n_D^{25})_B$ – показатель преломления водной фазы, при них равновесии.

Критическая точка обращена к двойной системе метанол – толуол. По этому признаку, эту тройную систему можно считать с преобладающими взаимодействиями в системе вода – метанол [3].

2.3. Определение состава равновесных фаз и коэффициента распределения метанола между фазами

Состав двух равновесных фаз соответствует точкам пересечения ноды с кривой растворимости.

На рис. 4 построены ноды соответствующие некоторых значений показателя преломления в таблице 1. Необходимые данные получены таким же образом как и данные в таблице 2 и неприводимые в тексте.

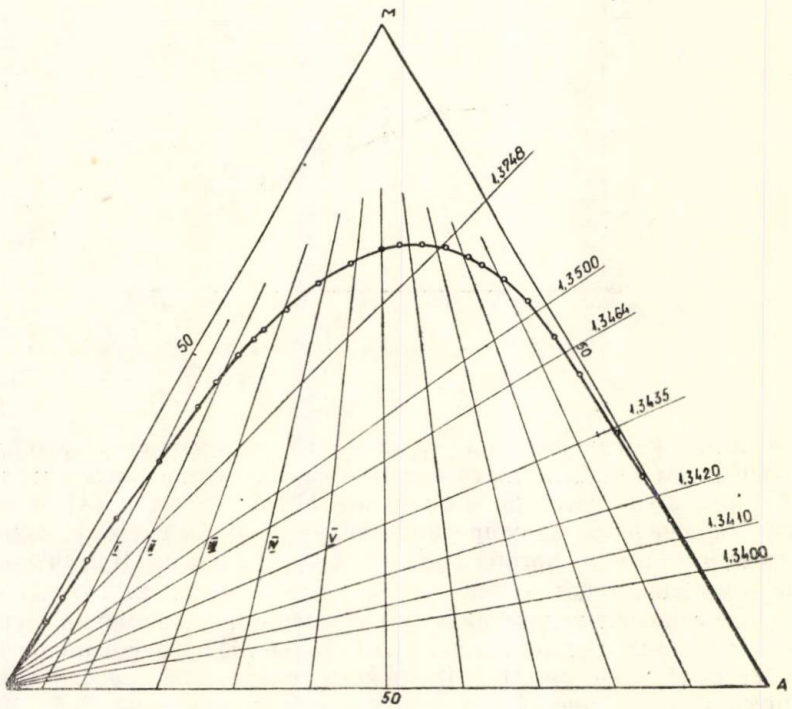


Рис. 4. — Ноды необходимые определению коэффициента распределении метанола и проверки данных по линейной диаграме О т м е р а — Т о б й а с а [5].

В таблице 4 приведены данные получены с диаграммой рис. 4, подчеркнув зависимость коэффициента распределения метанола от его состава в водной фазе. При значении 1,3420 показателя преломления водной фазы, коэффициент распределения $K = (\text{вес \% метанола})_B/(\text{вес \% метанола})_T$ имеет максимальное значение, в польном соответствие с найденым перегиба на функциональных кривых и на диаграмме соответствия, при том же значение 1,3420 показателя преломления.

Таблица 4

Состав некоторых равновесных конъюгированых фаз и значения K

n_D^{25}	Метанол в исходных смесях %	Метанол в конъюгированых фазах		K
		водная	толуольная	
1,3400	32,1	17,5	0,50	35,0
1,3410	41,0	22,0	0,55	40,0
1,3420	47,4	28,5	0,60	47,5
1,3435	58,1	38,5	1,00	38,5
1,3464	64,0	50,0	1,60	31,3
1,3500	66,7	58,5	2,50	23,4

Резкий наклон некоторых нод на поле расслоения и найбольшее значение коэффициента распределения метанола свидетельствуют возможность получения хороших результатов при экстракции метанола такими системами.

Правильность данных состава конъюгированых фаз, получаемые графическим методом, при помощи нод, можно проверить по логарифмической диаграмме О т м е р а — Т о б и а с а [5].

В таблице 5 приведены такие равновесные данные и их отработка с целью построения диаграммы: $\lg [1 - s)/s]$ ... $\lg [(1 - a)/a]$. Величина s представляет состав толуола в органической фазе и a состав воды в водной фазе, для двух конъюгированых фаз.

Если экспериментальные данные укладываются на прямой, тогда делаем вывод что они правильны (рис. 5).

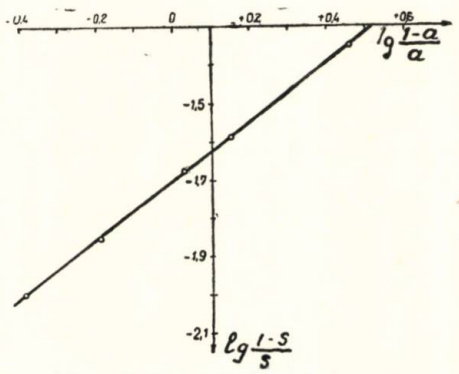


Рис. 5. — Диаграмма О т м е р а — Т о б и а с а.

Таблица 5

Необходимые данные для построения логарифмической диаграммы Отмера— Тобйаса

(n_D^{25}) исх.	Вода вес %	Толуол вес %	$\frac{1-a}{a}$	$10^2\frac{1-s}{s}$	$\lg\frac{1-a}{a}$	$\lg\frac{1-s}{s}$
1,3420	71,0	99,0	0,408	1,002	−0,389	−1,996
1,3435	60,5	98,6	0,653	1,42	−0,185	−1,848
1,3464	48,3	97,9	1,070	2,14	+0,030	−1,672
1,3500	41,8	97,5	1,392	2,62	+0,145	−1,580
1,3748	25,5	95,8	2,930	4,36	+0,467	−1,359

3. Выводы

1. Исследование, методом сечений, тройной системы вода—метанол—толуол, при 25°С, отметило значение взаимодействиях между водой и метанолом, на свойствах поля расслоения, функциональных кривой соответствия.

2. Установлено что метанол распределяется преимущественно в водной фазе системы. Его коэффициент распределения имеет наибольшее значение для исходных водных фаз, показатель преломления которых приблизительно 1,3420.

3. Выделило преимущество метода сечения для определения положения критической точки растворимости, в тройных системах с нодами которых угол наклона имеет большое значение.

4. Определены положение и состав критической точки растворимости система вода – метанол – толуол.

Поступила 8 юнии 1973

Ясский политехнический институт,
Кафедра физико-химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В., Комарова Г. М., Ж. Общ. Хим., **24**, 2, 345 (1952).
2, Treybal R. E. *Liquid Extraction*. New York—London, 1951, 23.
3. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И., ЖФХ, **35**, *11*, 2616, 2628 (1961),
4. Мерцлин Р. В., Камаевская Л. А., Никурашина Н. И., ЖФХ, **40**, *10*, 2539 (1966).
5. Othmer D. F., Tobias P. E., *The Line Correlation*. Ind. Eng. Chem. (Industr.). **34**, 693 (1942).

STUDIUL SISTEMULUI TERNAR APĂ – METANOL – TOLUEN

(Rezumat)

S-a determinat curba solubilităţii reciproce a componenţilor sistemului, utilizînd metoda titrării izoterme (turbidimetrice).

Utilizînd „metoda secţionării" au fost construite liniile de legătură, în scopul determinării compoziţiei fazelor conjugate (faze în echilibru) şi a coeficientului de repartiţie a metanolului între apă şi toluen.

Verificarea datelor referitoare la compoziţia fazelor în echilibru s-a realizat prin metoda O t h m e r – T o b i a s, a diagramei logaritmice liniare.

S-a evidenţiat existenţa unor interacţiuni puternice între apă şi metanol care fac ca acest sistem binar să determine proprietăţile sistemului ternar şi care favorizează de asemenea existenţa unui coeficient de repartiţie ridicat a metanolului în faza apoasă.

S-a determinat poziţia şi compoziţia punctului critic de solubilitate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.D. 536.7; 542.998; 661.8...711
661.8...712; 661.8...713

SUR LA VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'ACTIVATION DE L'HYDROLYSE ACIDE DU FORMIATE, DE L'ACÉTATE ET DU PROPIONATE DE *n*-BUTYLE DANS LES SOLVANT MIXTES

PAR

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER et CORNELIA MATEESCU

1. Les solvants mixtes se prêtent mieux aux études plus complètes de l'influence exercée par le milieu sur la vitesse et le mécanisme de réaction.

En effet, en modifiant en proportions variables la composition du mélange de deux solvants de constantes diélectriques différentes, on peut tirer des conclusions importantes concernant la cinétique de réaction, le phénomène de solvatation, la liaison hydrogène, les structures privilegiées, etc. [1]...[3].

La modification de la composition du solvant mixte se traduit aussi par une variation des fonctions thermodynamiques d'activation de la réaction [4]...[6].

2. En liaison avec nos résultats précedents [7]...[11], il était intéressant d'étudier la variation des fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du formiate, de l'acétate et du propionate de *n*-butyle dans les solvants eau—alcool éthylique, eau—acétone et eau—diméthylsulfoxyde.

Tableau 1

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du formiate de n-butyle dans l'eau—alcool éthylique

X_{EtOH}	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,070	13,136	−28,25	21,554
0,113	12,037	−32,18	21,626
0,162	11,580	−33,96	21,700
0,224	11,300	−34,83	21,679
0,289	12,593	−31,06	21,849
0,393	15,961	−20,06	21,939
0,520	16,156	−18,97	21,809
0,700	14,508	−23,55	21,526

Tableau 2

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide de l'acétate de n-butyle dans l'eau—alcool éthylique

X_{EtOH}	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,112	14,051	−30,23	23,060
0,162	13,273	−33,07	23,128
0,223	13,411	−32,88	23,209
0,298	13,731	−31,70	23,178
0,393	14,508	−28,90	23,120
0,518	14,188	−29,35	22,934
0,702	13,868	−29,38	22,623

Tableau 3

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du propionate de n-butyle dans l'eau—alcool éthylique

X_{EtOH}	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,163	12,495	−37,16	24,019
0,224	12,953	−35,86	23,639
0,299	13,828	−33,20	23,722
0,394	13,731	−33,72	23,783
0,522	12,495	−37,28	23,604
0,704	11,900	−39,40	23,641

Tableau 4

onc tions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du formiate de n-butyle dans l'eau—acétone

$X_{acétone}$	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,055	12,038	−31,35	21,380
0,091	12,816	−29,12	21,493
0,130	12,678	−29,52	21,475
0,179	12,815	−29,36	21,564
0,239	14,508	−23,99	21,657
0,317	15,561	−20,50	21,670
0,424	14,508	−23,34	21,463
0,578	14,783	−21,07	21,062
0,648	14,508	−20,90	20,739

Tableau 5

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide de l'acétate de n-butyle dans l'eau—acétone

$X_{\text{acétone}}$	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,041	10,033	—44,21	23,208
0,076	11,306	—39,96	23,214
0,112	10,207	—43,51	23,173
0,168	9,660	—45,21	23,133
0,232	10,527	—42,51	23,195
0,295	13,136	—34,41	23,390
0,400	14,646	—29,51	23,440
0,551	12,495	—35,43	23,053
0,796	8,240	—46,57	22,118

Tableau 6

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du propionate de n-butyle dans l'eau—acétone

$X_{\text{acétone}}$	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,157	13,136	—34,70	23,476
0,214	12,037	—38,29	23,447
0,289	10,985	—41,60	23,382
0,390	8,655	—48,98	23,251
0,532	12,815	—34,65	23,014
0,763	11,900	—35,00	22,331

Tableau 7

onctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du formiate de n-butyle dans l'eau—DMSO

X_{DMSO}	$\Delta H^{\star}$ kcal/mole	$\Delta S^{\star}$ u. e.	$\Delta G^{\star}$ kcal/mole
0,052	13,868	—25,70	21,437
0,096	15,698	—19,20	21,420
0,140	14,966	—21,48	21,367
0,194	13,594	—25,79	21,279
0,262	12,678	—30,83	21,865
0,353	11,580	—31,95	21,101
0,479	12,308	—29,92	21,016
0,672	13,306	—25,68	20,959

Tableau 8

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide de l'acétate de n-butyle dans l'eau—DMSO

X_{DMSO}	ΔH^* kcal/mole	ΔS^* u. e.	ΔG^* kcal/mole
0,141	15,241	−26,70	23,198
0,195	14,326	−29,62	23,153
0,263	14,051	−30,35	23,095
0,353	13,273	−32,66	23,006
0,481	13,731	−30,97	22,960
0,674	14,051	−30,11	23,023

Tableau 9

Fonctions thermodynamiques d'activation de l'hydrolyse acide du propionate de n-butyle dans l'eau—DMSO

X_{DMSO}	ΔH^* kcal/mole	ΔS^* u. e.	ΔG^* kcal/mole
0,140	13,410	−32,52	23,101
0,193	13,273	−32,88	23,071
0,261	12,495	−35,27	23,005
0,351	12,936	−33,86	23,026
0,477	13,594	−31,46	22,969
0,670	14,646	−27,47	22,832

Les valeurs de ΔH^*, $-T\Delta S^*$ et ΔS^* sont réunies dans les tableaux 1 ... 9.

3. Une représentation graphique permet à interpréter d'une façon méilleure la variation des fonctions thermodynamiques d'activation en fonction de la fraction molaire du constituant organique des solvants mixtes.

On remarque sur les trois graphiques que les courbes ΔH^* en fonction de X correspondent à l'image dans la glace des courbes $-T\Delta S^*$ en fonction de X.

On constate, d'autre part, que les courbes ΔG^* en fonction de X sont le résultat d'une compensation partielle des termes enthalpiques et entropiques [12], [13].

D'autres chercheurs sont arrivés aux mêmes conclusions en effectuant des études similaires [14]...[16].

Mais il ne semble pas, d'après l'allure de ces courbes, que tous les effets du solvant soient entièrement compensés [17].

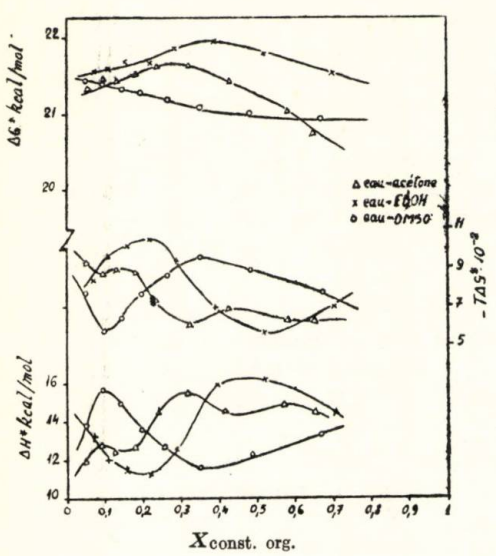


Fig. 1. — Variation de $\Delta H^{\star}$, $-T\Delta S^{\star}$ et $\Delta G^{\star}$ en fonction de X (constituant organique) de l'hydrolyse acide du formiate de n-butyle.

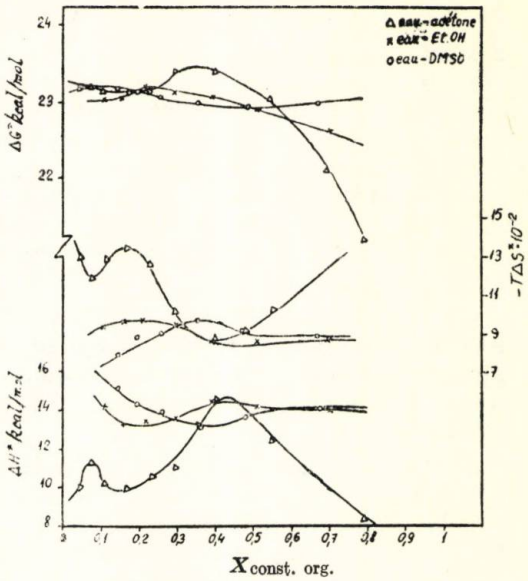


Fig. 2. — Variation de $\Delta H^{\star}$, $-T\Delta S^{\star}$ et $\Delta G^{\star}$ en fonction de X (constituant organique) de l'hydrolyse acide la l'acétate de n-butyle.

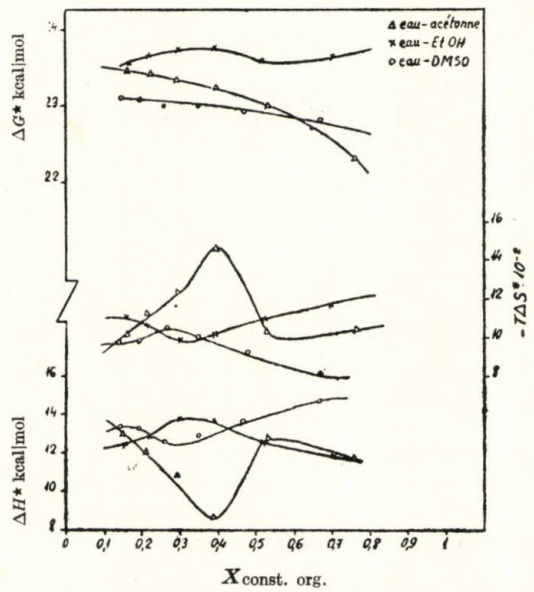


Fig. 3. — Variation de $\Delta H^{\star}$, $-T\Delta S^{\star}$ et $\Delta G^{\star}$ en fonction de X (constituant organique) de l'hydrolyse acide du propionate de n-butyle.

On observe sur les courbes ΔG^* en fonction de X, de l'hydrolyse acide des esters etudiés par nous, dans l'eau – alcool éthylique, un maximum à la concentration du solvent mixte de $X_{EtOH} \approx 0{,}4$. Toujours dans le même solvant on remarque sur les courbes ΔH^* et $-T\Delta S^*$ en fonction de X un minimum et respectivement un maximum, très nets, à $X_{EtOH} \approx 0{,}22$, et aussi un maximum et respectivement un minimum à $X_{EtOH} \approx 0{,}45$.

Dans le solvant eau — acétone on trouve sur la courbe ΔG^* en fonction de X un maximum à $X \approx 0{,}3$ pour le formiate et à $X \approx 0{,}35$ pour l'acétate, tandis que pour le propionate de n-butyle ΔG^* décroît d'une façon continue avec la fraction molaire de l'acétone.

Les courbes ΔH^* et $-T\Delta S^*$ en fonction de X présentent un minimum et respectivement un maximum qui se situent à la concentration de $X \approx 0{,}15$ pour le formiate, $X \approx 0{,}2$ pour l'acétate et $X \approx 0{,}4$ pour le propionate de n-butyle. On remarque également un maximum et un minimum à $X \approx 0{,}3$, $X \approx 0{,}4$ et $X \approx 0{,}5$.

Dans le troisième solvant mixte, eau — DMSO, nous considérons surtout le minimum et respectivement le maximum qui se situent sur les courbes ΔH^* et $-T\Delta S^*$ en fonction de X, à $X \approx 0{,}35$, valeur caractéristique pour tous les trois esters. C'est presqu'à cette valeur de la concentration que les courbes ΔG^* en fonction de X, du formiate et de l'acétate de n-butyle, présentent un minimum.

4. Si l'on analyse les résultats exposés ci-dessus, on observe que les valeurs des fonctions thermodynamiques d'activation dépendent plutôt de la nature du solvant mixte que de la nature de l'ester.

On attribue le minimum de ΔH^* et le maximum de $-T\Delta S^*$ dans l'eau — alcool éthylique à $X \approx 0{,}22$ et à $X \approx 0{,}35$ dans l'eau — DMSO, à une certaine structure privilégiée du solvant, accompagnée de la formation de EtOH. $3H_2O$ [18] et DMSO. $2\ H_2O$ [19].

L'existence de cette structure a été révélée aussi par des méthodes physiques. En effet, les chaleurs de dissolution dans l'alcool éthylique, l'absorption des ultrasons [20] et la viscosité [21] présentent des anomalies à une concentration du $X_{EtOH} \approx 0{,}22$.

Nous avons vu que le minimum de ΔH^* et le maximum de $-T\Delta S^*$ dans l'eau — acétone se déplacent du formiate au propionate de n-butyle; c'est aussi dans le même sens que décroît la solubilité des trois esters.

On doit remarquer également que dans l'eau — acétone on ne peut pas admettre l'existence d'une structure privilégiée que nous avons admis dans les autres solvants mixtes.

Les variations des termes enthalpiques et des termes entropiques avec la composition du solvant mixte sont attribuées à une solvatation différente des molécules réagissantes et du complexe activé.

Il est certain que des interactions se manifestent entre les molécules d'eau et les groupement hydrophiliques et aussi entre les molécules organiques et les groupements alkyls.

Une solvatation plus forte du complexe activé, par rapport aux molécules réagissantes, correspond sur les courbes au minimum de ΔH^* et au maximum de $T\Delta S^*$, et inversement si les molécules réagissantes sont plus solvatées que le complexe activé.

Reçue le 3 septembre 1971

Institut Polytechnique „Gh. Gheorghiu-Dej", Bucarest, Chaire de Chimie Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. Parker A. J., Quart. Rev., **16**, 163 (1962).
2. Tchoubar B., Bul. Soc. Chim. France, 2069 (1964).
3. Reichard C., Angew. Chem. Internat ed., 29 (1965).
4. Winstein S., Fainberg A. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
5. Arnett E. M. et collab., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1541 (1965).
6. Arnett E. M., McKelvey D. R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1393 (1965).
7. Costeanu G., Landauer O., Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, **13**, 155 (1968).
8. Costeanu G., Landauer O., Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, **14**, 845 (1969).
9 Costeanu G., Landauer O. Mateescu C., Rev. Roum. de Chimie, **15**, 27 (1970).
10. Landauer O., *Contribuţii la studiul efectului de solvent în hidroliza acidă a unor esteri alifatici.* Thèse, Université de Bucarest, 1970.
11. Costeanu G., Landauer O., Rev. Roum. de Chimie (sous presse).
12. Arnett E. M., *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents.* F. Franks, Heinemann Educational Books Ltd., London, 1967, 105.
13. Köhler W., Neuheiser L., W. Z. Techn. Hoch. Chem. Leuna-Merseburg, **3**, *11* (1969).
14. Tommila E., Tiilikainen M., Voipio A., Ann. Acad. Sci. Fenn, **A II, 65** (1955).
15. Tommila E. et collab., Ann. Acad. Sci. Fenn., **A II**, 91 (1959).
16. Tommila E., Murto M. L., Acta Chem. Scand., **17**, 1957 (1963).
17. Laidler K. J., Suomen Kem., **A 2**, 44 (1960).
18. Zetter S. V., Fish. Tehnol., **1**, 60 (1968).
19. TommilaE., Murto M. L., Acta Chem. Scand., **17**, 1947 (1963).
20. Ах менцянов А. Г., Прим. учьтраакуст. исслед. вещества, **21**, 90 (1965).
21. Franks F., Ives D. J. G., Quart. Rev., **20**, 1 (1966).

ASUPRA VARIAŢIEI FUNCŢIILOR TERMODINAMICE DE ACTIVARE ALE HIDROLIZEI ACIDE A FORMIATULUI, ACETATULUI ŞI PROPIONATULUI DE *n*-BUTIL ÎN SOLVENŢII MICŞTI

(Rezumat)

S-a determinat variaţia funcţiilor termodinamice de activare ale hidrolizei acide a formiatului, acetatului şi propionatului de *n*-butil în funcţie de solvenţi micşti: apă—alcool etilic, apă—acetonă şi apă—DMSO.

Rezultatele stabilite au permis să se obţină unele informaţii interesante referitoare la fenomenul de solvatare precum şi la structura privilegiată a moleculelor hidratate (EtOH. $3H_2O$ şi DMSO. $2\ H_2O$) la o anumită concentrare a solventului mixt.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.Z. 66.02

STOICHIOMETRIA PROCESELOR CHIMICE INDUSTRIALE

Nota I

BILANŢURILE DE MATERIALE ÎN PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP DIZOLVARE – REACŢIE

DE

C. CALISTRU şi CORNELIA LEONTE

1. Introducere

Literatura de specialitate indică existenţa unui mic număr de lucrări consacrate stabilirii specificului şi sistematizării problemelor referitoare la calculul stoichiometric în domeniul ingineriei proceselor chimice. Cele mai multe din aceste lucrări sînt consacrate stoichiometriei proceselor chimice care au loc într-o masă de reacţie monofazică şi, ca urmare, alcătuite numai din reacţii chimice şi procese de transfer [1]...[7].

Prin extinderea noţiunilor şi relaţiilor stoichiometrice la procesele chimice care au loc într-o masă de reacţie polifazică, se poate ajunge numai la stabilirea compoziţiei chimice a întregii mase de reacţie. Ecuaţiile de bilanţ ale componentelor, obţinute în acest mod, nu pot fi însă folosite în alcătuirea bilanţurilor teoretice, în calculul reactorilor etc. Este, de aceea, necesar să se ajungă şi la stabilirea compoziţiei chimice a fiecărei faze cît şi la stabilirea compoziţiei fazice a masei de reacţie. Introducerea noţiunii de proces chimic industrial şi efecturarea unei sistematizări adecvate a proceselor chimice industriale concrete a făcut posibilă tratarea stoichiometrică a fiecărui proces chimic tip şi prin aceasta, lărgirea noţiunii de stoichiometrie industrială şi la masa de reacţie polifazică [8]. În cele ce urmează se expun principalele probleme referitoare la întocmirea bilanţurilor în procesul de tip dizolvare — reacţie.

2. Descrierea masei de reacţie în vederea alcătuirii ecuaţiilor algebrice de bilanţ de masă

Se consideră că la baza unei astfel de descrieri se află ecuaţia caracteristică a procesului chimic considerat şi că, pentru stabilirea acesteia, trebuie să se ţină seama şi de specificul problemelor industriale care urmează a fi rezol-

vate. Noţiunea de ecuaţie caracteristică a fost introdusă şi definită într-o lucrare precedentă [9].

Ecuaţia caracteristică a procesului tip dizolvare — reacţie, în cazul cînd numai un singur reactant trece dintr-o fază în alta, are forma :

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_1 + A_2 + A_1'']_m + [A_2' + A_2'']_n .$$

Procesele elementare de transformare implicate în această ecuaţie, dizolvarea reactantului A şi reacţia chimică, se reprezintă prin ecuaţiile:

(1) $$A_{2[]_n} \rightleftarrows A_{2[]_m}$$

şi respectiv

(2) $$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1'.$$

Acestea constituie, în acelaşi timp, ecuaţiile independente care descriu stoichiometric masa de reacţie.

3. Ecuaţiile algebrice de bilanţ

Pe baza celor două ecuaţii stoichiometrice independente se definesc două grade de transformare şi anume: gradul de transformare de fază:

(3) $$\eta_{A_{2[]_n}} = \frac{n^{01}_{A_{2[]_n}} - n^{1}_{A_{2[]_n}}}{n^{01}_{A_{2[]_n}}}$$

şi gradul de transformare prin reacţie

(4) $$\eta_{A_1} = \frac{n^{02}_{A_1} - n^{2}_{A_1}}{n^{02}_{A_1}} = \frac{n^{02}_{A_2} - n^{2}_{A_2}}{n^{02}_{A_1}} = \frac{n^{2}_{A_1'} - n^{0}_{A_1'}}{n^{02}_{A_1}} .$$

În condiţiile specifice procesului tip dizolvare — reacţie sînt valabile următoarele relaţii :

$$n^{02}_{A_2} = n^{01}_{A_{2[]_n}} - n'_{A_{2[]_n}},$$

$$n^{01}_{A_{2[]_n}} = n^{0}_{A_{2[]_n}} = n^{0}_{A_2}, \quad n^{1}_{A_{2[]_n}} = n_{A_{2[]_n}},$$

$$n^{02}_{A_1} = n^{0}_{A_1} = n^{0}_{A_{1[]_m}}, \quad n^{2}_{A_1} = n_{A_1} = n_{A_{1[]_m}},$$

$$n^{2}_{A_1'} = n_{A_1'} = n_{A'_{1[]_m}}, \quad n^{02}_{A_2'} = n^{0}_{A_1'} = n^{0}_{A'_{1[]_m}},$$

$$n^{2}_{A_2} = n_{A_{2[]_m}}.$$

Ținînd seama de aceste relații, ecuațiile (3) și (4) pot fi aduse la formele mai simple:

$$\eta_{A_{2[]_n}} = \frac{n^0_{A_{2[]_n}} - n_{A_{2[]_n}}}{n_{A_{2[]_n}}}, \tag{5}$$

respectiv

$$\eta_{A_1} = \frac{n^0_{A_1} - n_{A_1}}{n^0_{A_1}} = \frac{n^0_{A_{2[]_n}} - n_{A_{2[]_n}} - n_{A_{[2]_m}}}{n^0_{A_1}} = \frac{n_{A'_1} - n^0_{A'_1}}{n^0_{A_1}}. \tag{6}$$

Ecuația (6) poate fi scrisă și sub forma obișnuită

$$\eta_{A_1} = \frac{n^0_{A_1} - n_{A_1}}{n^0_{A_1}} = \frac{n^0_{A_2} - n_{A_2}}{n^0_{A_1}} = \frac{n_{A'_1} - n^0_{A'_1}}{n^0_{A_1}}, \tag{7}$$

deoarece $n_{A_2} = n_{A_{2[]_n}} + n_{A_{2[]_m}}$.

Ecuațiile de bilanț ale componentelor din întreaga masă de reacție, deduse din relațiile (7), sînt următoarele:

$$n_{A_1} = n^0_{A_1} - n^0_{A_1}\eta_{A_1}, \tag{8}$$

$$n_{A_2} = n^0_{A_2} - n^0_{A_1}\eta_{A_1}, \tag{9}$$

$$n_{A'_1} = n^0_{A'_1} + n^0_{A_1}\eta_{A_1}, \tag{10}$$

$$n_T = n^0_T(1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}). \tag{11}$$

Ecuațiile de bilanț ale componentelor din faza n și ale celor din faza m sînt:

$$n_{A_{2[]_n}} = n^0_{A_{2[]_n}} - n^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}}, \tag{12}$$

$$n_{A''_{2[]}} = n^0_{A''_{2[]_n}}, \tag{13}$$

$$n_{A_{1[]_m}} = n^0_{A_{1[]_m}} - n^0_{A_{1[]_m}}\eta_{A_1}, \tag{14}$$

$$n_{A'_{1[]_m}} = n^0_{A'_{1[]_m}} + n^0_{A_{1[]_m}}\eta_{A_1}, \tag{15}$$

$$n_{A_{2[]_m}} = n^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}} - n^0_{A_{1[]_m}}\eta_{A_1}, \tag{16}$$

$$n_{A''_{1[]_m}} = n^0_{A''_{1[]_m}}. \tag{17}$$

Ecuația de bilanț a fazei m din structura masei de reacție este de forma

$$n_{[]_m} = n_{A'_{1[]_m}} + n_{A_{1[]_m}} + n_{A_{2[]_m}} + n_{A''_{1[]_m}} = n^0_{[]_m} - n^0_{A_{1[]_m}}\eta_{A_1} - n^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}}$$

sau:

$$n_{[]_m} = n^0_{[]_m}\left(1 - x^0_{A_{1[]_m}}\eta_{A_1} + \frac{n^0_{A_{2[]_n}}}{n^0_{[]_m}}\eta_{A_{2[]_n}}\right). \tag{18}$$

Dacă se introduc notaţiile :

$$n^0_{A_{2[]_n}} = x^0_{A_{2[]_n}} n^0_{[]_n}, \qquad \dot{x}^0_{[]_n} = \frac{n^0_{[]_n}}{n^0_{[]_m}},$$

ecuaţia (18) poate fi scrisă şi sub forma :

$$n_{[]_m} = n^0_{[]_m}(1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + x^0_{A_{2[]_n}} \dot{x}^0_{[]_n} \eta_{A_{2[]_n}}).$$

Analog, pentru faza n rezultă ecuaţia :

$$n_{[]_n} = n_{A_{2[]_n}} + n_{A''_{2[]_n}} = n^0_{A_{2[]_n}} - n^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}} + n^0_{A''_{2[]_n}}$$

sau

$$n_{[]_n} = n^0_{[]_n}(1 - x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}}). \tag{19}$$

4. Compoziţia chimică şi fazică a masei de reacţie

În cadrul procesului tip dizolvare — reacţie se poate vorbi despre compoziţia chimică a întregii mase de reacţie şi a fiecărei faze, cît şi despre compoziţia fazică a masei de reacţie. Pentru exemplificare, se exprimă aceste compoziţii prin intermediul fracţiilor molare.

Compoziţia chimică a întregii mase de reacţie este exprimată prin ecuaţiile

$$x_{A_1} = \frac{x^0_{A_1}(1 - \eta_{A_1})}{1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}, \tag{20}$$

$$x_{A_2} = \frac{x^0_{A_2} - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}{1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}, \tag{21}$$

$$x_{A'_1} = \frac{x^0_{A'_1} + x^0_{A_1}\eta_{A_1}}{1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}, \tag{22}$$

$$x_{A''_1} = \frac{x^0_{A''_1}}{1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}, \tag{23}$$

$$x_{A''_2} = \frac{x^0_{A''_2}}{1 - x^0_{A_1}\eta_{A_1}}. \tag{24}$$

Compoziţia chimică a fazei n este caracterizată prin ecuaţiile :

$$x_{A_{2[]_n}} = \frac{x^0_{A_{2[]_n}} - x^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}}}{1 - x^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}}}, \tag{25}$$

$$x_{A''_{2[]_n}} = \frac{x^0_{A''_{2[]_n}}}{1 - x^0_{A_{2[]_n}}\eta_{A_{2[]_n}}}. \tag{26}$$

Compoziţia chimică a fazei m este redată prin relaţiile :

$$x_{A_{1[]_m}} = \frac{x^0_{A_{1[]_m}} - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1}}{1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + \dot{x}^0_{[]_n} x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}}}, \tag{27}$$

$$x_{A_{2[]_m}} = \frac{\dot{x}^0_{[]_n} x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}} - x_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1}}{1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + \dot{x}^0_{[]_n} x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}}}, \tag{28}$$

$$x_{A'_{1[]_m}} = \frac{x^0_{A'_{1[]_m}} + x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1}}{1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + \dot{x}^0_{[]_n} x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}}}, \tag{29}$$

$$x_{A''_{1[]_m}} = \frac{x^0_{A_{1[]_m}}}{1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + \dot{x}^0_{[]_n} x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}}}. \tag{30}$$

Compoziția fazică se exprimă prin ecuațiile

$$x_{[]_n} = \frac{n_{[]_n}}{n_T} = \frac{x^0_{[]_n} (1 - x^0_{A_{2[]_n}} \eta_{A_{2[]_n}})}{1 - x^0_{A_1} \eta_{A_1}}, \tag{31}$$

$$x_{[]_m} = \frac{n_{[]_m}}{n_T} = \frac{x^0_{[]_m} (1 - x^0_{A_{1[]_m}} \eta_{A_1} + x^0_{A_{2[]_m}} \dot{x}^0_{[]_n} \eta_{A_{2[]_n}})}{1 - x^0_{A_1} \eta_{A_1}}. \tag{32}$$

Valorile numerice ale gradelor de transformare η_{A_1} și $\eta_{A_{2[]_n}}$ se determină, obișnuit, pentru o presiune, o temperatură și o compoziție inițială date, prin intermediul experimentării directe, al relațiilor echilibrului termodinamic sau al relațiior cinetice.

Notații

$A_1, A_2, \ldots$ — reactant,
$A'_1, A'_2, \ldots$ — produs de reacție,
$A''_1, A''_2, \ldots$ — inert,
n — număr de moli,
x_{A_i} — fracția molară a componentului A_i
$\dot{x}_{[]}$ — raport molar al fazei,
η — grad de transformare

Indici

[] — faza,
o — condiția inițială,
m, n — starea de agregare,
T — total.

Primită la 6 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Hougen O. A., Watson K. M., *Chemical Process Principles.* J. Willey a. Sons Inc., N. Y., 1954.
2. Smith J. M., *Chemical Engineering Kinetics.* Mc. Graw Hill, N. Y., 1956.
3. Brötz W., *Grundriss der chemische Reactionstechnick.* Verlag Chemie, 1958.
4. Walas S. M., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers.* Mc. Graw Hill, N. Y. 1959.
5. Kramers H., Westerterp K. R., *Elements of Chemical Reactor Design and Operation.* Netherlands University Press, 1963.
7. L'Homme G. A., *Le calcul stoechiométrique en génie chimique.* Ind. Chim. Belge, **33**, *5*, 427 (1968).
6. Арис Р., *Анализ процессов в химических реакторов.* Изд. Химия, Ленинград, 1957.
8. Calistru C., Leonte C., Ind. Chim. Belge, C. R. XXXVI e Congrès International de Chimie Industrielle. Bruxelles, **I**, 409 (1966).
9. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *1–2*, 221 (1968).

LA STOECHIOMÉTRIE DES PROCESSUS CHIMIQUES INDUSTRIELS

Note I

Les bilans de matière dans le cas du processus chimique industriel type dissolution — réaction chimique

On présente la méthode d'élaboration des bilans de matière dans le processus chimique industriel type dissolution — réaction chimique. Dans ce but on a précisé les expressions du degré de transformation de phase ($\eta_{A_{2[]_n}}$) et du degré de transformation dans la réaction chimique (η_{A_1}). On a élaboré aussi les équations de bilan des composants et des phases de telle manière que les grandeurs qui y interviennent peuvent être mesurées directement.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C. D. 66.046.4

LE MODÉLAGE DU PROCESSUS CHIMIQUE DE GRILLAGE DES PYRITES

I. LA DÉTERMINATION DES CONDITIONS D'EXPÉRIMENTATION POUR LA DESCRIPTION MATHÉMATIQUE DES RÉACTEURS RÉELS

PAR

I. GRIGORIU et C. CALISTRU

1. Introduction

Comme on le sait déjà, la théorie du modélage macrocinétique des processus chimiques industriels est fondée sur l'hypothèse que le modélage macrocinétique peut être réalisé par des expériences directes à l'échelle de laboratoire, tandis que le modélage mathématique se réalise à partir des modèles macrocinétiques possibles [1]...[4]. Les modèles mathématiques, qui ont pour base les modèles macrocinétiques de transformation, contiennent les constantes de vitesse qui dépendent généralement de la température et de la surface de contact entre les phases. Les modèles mathématiques, fondés sur les modèles macrocinétiques de transfert, contiennent des coefficients de transfert.

La surface de contact entre les phases réactantes ainsi que les coefficients de transfert et la distribution des éléments macrostructuraux de la masse de réaction dépendent essentiellement des conditions hydrodynamiques dans lesquelles le processus respectif se réalise. Il en résulte que le modèle mathématique d'un processus chimique industriel avec une masse de réaction bi- ou polyphasée, dépend de la géométrie du réacteur, du modèle de contact entre les phases réactantes et des conditions hydrodynamiques de la masse de réaction. Autrement dit, tout processus chimique industriel a pour partie composante des processus hydrodynamiques.

La description mathématique du processus respectif doit contenir aussi cette composante ; par conséquent, la description mathématique du processus peut se réaliser dans des conditions hydrodynamiques données. Il s'en suit que dans l'étude de la macrocinétique et dans le modélage d'un processus chimique industriel, le premier problème qui doit être résolu c'est la détermination du modèle de contact entre les phases réactantes, en indiquant son influence sur la forme concrète du modèle macrocinétique et sur les grandeurs (valeurs) qui interviennent dans les équations des modèles macrocinétiques : la surface de contact, la distribution des élémentes macrostructuraux, les coefficients de transfert de masse et de chaleur.

Dans la détermination des modèles macrocinétiques et mathématiques qui décrivent le processus, une question de la plus grande importance c'est d'établir le modèle de contact entre les phases réactantes pour des expériences à l'échelle de laboratoire d'une telle façon que les résultats obtenus puissent être employés dans la description mathématique des réacteurs réels. Dans ce sens on récommande dans la littérature l'emploi du réacteur monogranulaire avec récyclage (récirculation) pour étudier les processus catalytiques et du réacteur monogranulaire à agitation, qui reproduit les conditions d'un réacteur à agitation [5].

Un type spécial de réacteur monogranulaire a été élaboré par Balder et Petersen pour l'étude des processus où interviennent simultanément des processus de transfert et de réactions chimiques [6]. Yagi, Takagi et Shimoyama [9] ont étudié la cinétique du processus de grillage des particules de pyrotite en lit fixe, dans lequel les particules de pyrotite étaient dispersées parmi les fils d'asbeste.

Nous nous proposons d'étudier la macrocinétique du processus de grillage des pyrites afin d'établir les modèles macrocinétiques et mathématiques qui décrivent le processus dans des réacteurs réels. Et, puisque dans l'étape actuelle ce processus se réalise à l'échelle industrielle, avant tout dans des réacteurs en lit fluidisé, pour l'étude de laboratoire on a élaboré un modèle de contact solide — gaz qui puisse réproduire le contact solide — gaz spécifique au lit fluidisé. Dans ce but on a élaboré le modèle de contact denommé par nous „lit fixe monogranulaire".

Ce modèle de contact se caractérise par les conditions ci-dessous :

a) La hauteur du „lit fixe monogranulaire" ne doit pas dépasser la dimension caractéristique de la particule (le diamètre équivalent) pour éviter la possibilité du développement du processus selon un mécanisme de transfert par lit.

b) Les particules du „lit fixe monogranulaire" doivent être distanceés l'une de l'autre afin de se trouver toujours entourées par la phase gazeuse.

c) L'écoulement du gaz se produit dans une seule direction, axiale dans notre cas ; les vitesses moyennes locales dans une section sont pratiquement constantes (écoulement du type piston).

d) La valeur du rapport D_t / d_p doit dépasser 1/12 pour éviter l'influence de la paroi sur l'écoulement du gaz, c'est-à dire pour éviter l'apparition des déviations dans l'écoulement du type piston.

Dans les conditions du modèle de contact „lit fixe monogranulaire" un élément macrostructural du type particule — phase gazeuse environnante réagit d'une façon similaire que dans un lit fluidisé.

Le modélage macrocinétique et mathématique du processus peut se réaliser en employant le modèle du granule [7], [8]. Les résultats obtenus peuvent être adaptés au calcul du processus en lit fluidisé, en tenant compte des conditions hydrodynamiques spécifiques. Mais dans ce cas le processus doit découler en lit fluidisé selon le même mécanisme qu'en „lit fixe monogranulaire".

2. Caractérisation hydrodynamique du modèle de contact „lit fixe monogranulaire"

Pour l'étude de la macrocinétique du processus de grillage des pyrites dans des conditions qui permettent la description mathématique du processus en employant le modèle du granule, on propose le modèle de contact „lit fixe monogranulaire". Ce modèle de contact exclut la possibilité du développement du processus selon un mécanisme de transfert par lit de granules. Pour vérifier cette hypothèse — l'élimination du transfert par lit — on a effectué des expériences en employant aussi un lit fixe formé d'un mélange

de granules de pyrite et de granules de quartz. On a nommé ce modèle de contact „lit fixe mélange biphasé". Les expériments ont été effectués pour de diverses concentrations phasiques de la pyrite dans le mélange. On a comparé les courbes cinétiques obtenues en employant le „lit fixe monogranulaire" et le „lit fixe mélange biphasé" et on a constaté que pratiquement celles-ci se superposent.

Le modèle de contact „lit fixe monogranulaire" est représenté dans la fig. 1 tandis que le modèle de contact „lit fixe mélange biphasé" est représenté dans la fig. 2.

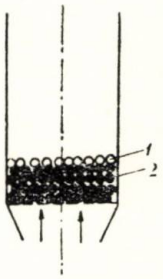


Fig. 1. — Modèle de contact „lit fixe monogranulaire" : *1* — granules de pyrite, *2* — granules de quartz.

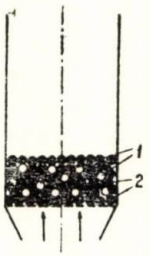


Fig. 2. — Modèle de contact „lit fixe mélange biphasé" *1* — granules de pyrite, *2* — granules de quartz.

Pour la caractérisation hydrodynamique du modèle de contact „lit fixe monogranulaire", sauf les paramétres spécifiques à l'hydrodynamique du lit fixe, on tient encore compte des paramètres suivants :

a) le nombre de particules du lit

$$n_p = \frac{V_p^t}{V_p}, \tag{1}$$

où

$$V_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \quad \text{et} \quad V_p^t = \frac{m_p^t}{\rho_p};$$

b) le volume du lit ; on distingue : le volume total du lit ($V_{\text{lit}}^{\text{quartz}} + V_{\text{lit}}^{\text{pyrite}}$) et le volume du lit monogranulaire. On détermine le volume total du lit en mesurant la hauteur du lit. Le volume du lit monogranulaire est $\frac{\pi D^2}{4} d_p$ (où d_p représente aussi la hauteur du lit monogranulaire) ;

c) le rapport V_p/V_{lit} ;
d) le rapport d_p/D_{tube} ;
e) la hauteur du lit monogranulaire (pratiquement d_p) ;
f) la hauteur totale du lit, H_0.

Pour le modèle de contact „lit fixe mélange biphasé" on tient aussi compte des paramètres ci-dessous:

a) le nombre de granules ;
b) le volume du lit ;
c) le rapport V_p/V_{lit} ;
d) le rapport d_p/D_{tube} ;
e) la hauteur du lit, H_0 ;
f) la concentration phasique de la pyrite dans le lit.

La concentration massique phasique de pyrite dans le lit se définit par :

$$\overline{x}_{[]\text{pyr}} = \frac{m_{\text{pyr}}}{m_{\text{pyr}} + m_{\text{quartz}}} \cdot \tag{2}$$

Les caractéristiques hydrodynamiques du „lit fixe monogranulaire" sont présentées dans le tableau 1.

Les caractéristiques hydrodynamiques du modèle de contact „lit fixe mélange biphasé" sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 1

Les caractéristiques hydrodynamiques du modèle de contact „lit fixe monogranulaire"

Nr. crt.	Classe granulométrique		Diamètre moyen d_p mm	Nombre de granules	Volume total du lit cm³	Volume du lit de pyrite cm³	Hauteur totale du lit H_0 mm	Hauteur du lit de pyrite, mm	Rapport $\frac{V_p}{V_{\text{lit}}}$	Rapport $\frac{d_p}{D_R}$
1	0,09	0,10	0,095	$9{,}7 \cdot 10^4$	48	—	50	0,095	$0{,}938.10^{-8}$	0,00272
2	0,2	0,315	0,2575	$4{,}88.10^3$	48	$43{,}6.10^{-3}$	50	0,2575	$1{,}865.10^{-7}$	0,00735
3	0,5	0,63	0,565	$4{,}72.10^2$	48	$43{,}6.10^{-3}$	50	0,565	$1{,}97.10^{-6}$	0,0165
4	0,8	1,00	0,900	114	48	$43{,}6.10^{-3}$	50	0,900	$7{,}97 \cdot 10^{-6}$	0,0257
5	2,0	2,50	2,250	7...8	48	$43{,}6.10^{-3}$	50	2,250	$1{,}291.10^{-4}$	0,064

Tableau 2

Les caractéristiques hydrodynamiques du modèle de contact „lit fixe mélange biphasé"

Nr. crt.	Classe granulométrique		Diamètre moyen de la pyrite d_p mm	Diamètre moyen du quartz d_p mm	Nombre de granules de pyrite	Volume total du lit cm³	Hauteur du lit H_0 mm	Rapport $\frac{V_p}{V_{\text{lit}}}$	Rapport $\frac{d_p}{D_R}$	Concentration massique phasique %
1	0,5	0,63	0,565	1,3	474	48	50	$1{,}97.10^{-6}$	0,0165	10,0
2	0,5	0,63	0,565	1,3	430	48	50	$1{,}97.10^{-6}$	0,0165	23,0
3	0,5	0,63	0,565	1,3	429	48	50	$1{,}97.10^{-6}$	0,0165	50,0

3. Organisation des expériments en „lit fixe monogranulaire"

Le „lit fixe monogranulaire" a été réalisé de la manière suivante : dans un tube ayant une extrémité fermée et pourvu des orifices on a introduit des granules de quartz avec un diamètre moyen de 1,6...2,5 mm. Avec ces granules de quartz on a réalisé un lit fixe ayant $H_0 = 50$ mm. On a introduit dans ce lit une très petite quantité de pyrite (environ 0,2 g), de granulation déterminée.

Pour réaliser une bonne distribution des granules de pyrite sur toute la section du tube on a introduit la pyrite à l'aide d'un entonnoir conique ; le tube de quartz avait un diamètre de 35 mm.

La quantité de pyrite alimentée étant réduite, la hauteur du lit de pyrite n'a pas dépassé la dimension d'une particule.

On a tâché de vérifier l'hypothèse que le modèle de contact „lit fixe monogranulaire" exclut la possibilité du développement du processus de grillage selon un processus de transfert de masse par lit. Pour vérifier cette hypothèse on a employé aussi dans l'expérimentation un autre type de modèle de contact, le „lit fixe mélange biphasé".

On a réalisé un lit fixe ayant les même dimensions que le précédent ($H_0 = 50$ mm, $D = 35$ mm), formé d'un mélange biphasé, granules de pyrite – granules de quartz.

On a employé trois concentrations phasiques des granules du pyrite dans le mélange. Le mélange étant réalisé uniformément, une granule de pyrite est entourée dans un tel lit des granules de quartz ; celui-ci est pour le processus chimique un inerte.

On a travaillé avec une seule granulation de la pyrite ($d_p = 0{,}565$ mm) et avec trois concentrations phasiques de la pyrite.

Le débit d'air a été de 13,6 l/h, ce qui correspond à une vitesse d'entrée du gaz dans le lit $W_g = 1{,}44.10^{-2}$ m/s.

L'installation expérimentale employée est présentée dans la fig. 3. La pyrite employée dans les expériments a eu un contenu élevé de S (49%) pour que le pourcentage des impurités soit très réduit. Les gaz de grillage ont éte captés dans des vases d'absorbtion, dans l'eau oxygénée 3% et solution n/10 de NaOH. On a travaillé à une température de 800°C. À l'aide de la quantité de SO_2 captée dans les vases d'absorbtion on a calculé le degré de transformation du soufre utile.

On a effectué des expériences tant dans „lit fixe monogranulaire" que dans „lit fixe melange biphasé".

On peut observer que, pratiquement, les points se superposent, de sorte que les modèles de contact adaptés pour les expériments à l'échelle de laboratoire n'influencent pas le mécanisme de développement du processus de grillage.

On a établi donc expérimentalement, que dans les modèles de contact proposés ne se produisent pas de processus de transfert de masse par lit et que dans les deux cas le mécanisme macrocinétique du processus est pratiquement indentique à celui qui se rapporte à un granule. Pour les expériments

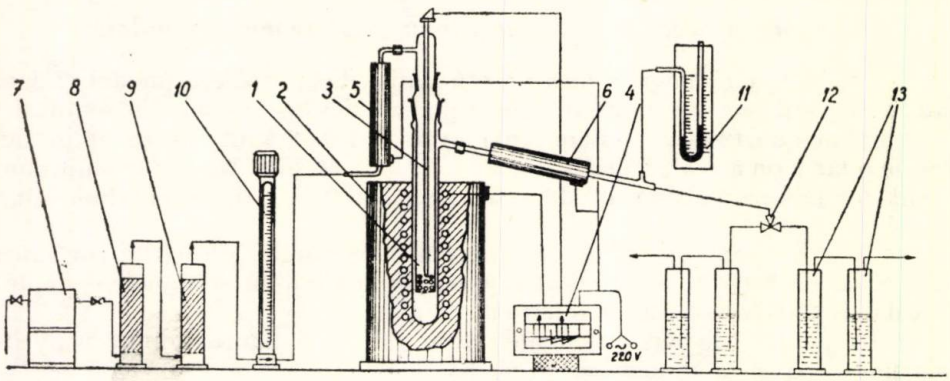


Fig. 3. — L'installation expérimentale pour l'étude du modèle de contact entre les phases réactantes : *1* — réacteur de quartz, *2* — four électrique, *3* — thermocouple, *4* — millivoltmètre thermorégulateur, *5*, *6* — échangeurs de chaleur, *7* — ventilateur, *8* — vase à $CaCl_2$, *9* — vase à chaux sodée, *10* — rotamètre pour l'air, *11* — manomètre à mercure, *12* — robinet à trois voies, *13* — vases d'absorbtion.

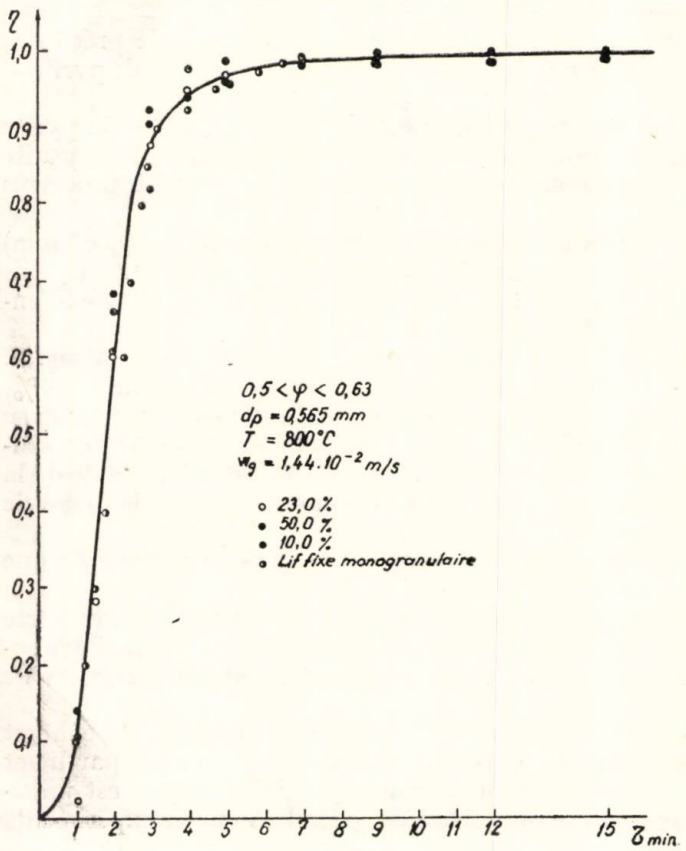


Fig. 4 — Variation du degré de transformation du soufre utile en fonction du temps dans les deux modèles de contact.

se rapportant à la détermination du mécanisme macrocinetique du processus de grillage des pyrites dans des conditions qui permettent la description mathématique en employant le modèle du granule à noyau non-réactionné on utilisera, par conséquent, le modèle de contact „lit fixe monogranulaire" grâce à la simplicité des expériences.

Les données se rapportant à la détermination du mécanisme macrocinétique et au modélage mathématique du processus de grillage oxydant des pyrites dans les conditions du modèle de contact „lit fixe monogranulaire" seront présentés dans quelques travaux futurs [10], [11].

4. Conclusions

Le modèle mathématique d'un processus chimique industriel avec une masse de réaction bi- ou polyphasée dépend de la géometrie, du modèle de contact entre les phases réactantes et des conditions hydrodynamiques. Tout processus chimique industriel a pour partie composante des processus hydrodynamiques ; la description mathématique du processus chimique doit comprendre aussi cette composante.

Pour l'étude de la macrocinétique d'un processus chimique industriel un problème de la plus grande importance c'est d'établir le modèle de contact pour les expériences à l'échelle de laboratoire de telle sorte que les résultats obtenus puissent être employés à la description mathématique du processus dans les réacteurs industriels.

Dans ce sens, pour l'étude de la macrocinétique du processus de grillage oxydant des pyrites dans des conditions qui permettent l'emploi des données dans le calcul des réacteurs réels en lit fluidisé, on a élaboré un modèle de contact solide — gaz, nommé „lit fixe monogranulaire".

Dans les conditions du modèle de contact „lit fixe monogranulaire", un élément macrostructural particule — phase gazeuse environnante se comporte aproximativement de la même manière que dans le lit fluidisé. Le modélage macrocinétique et mathématique peut être réalisé en employant le modèle du granule.

Les résultats obtenus dans un tel modèle de contact peuvent être adaptés au calcul du processus en lit fluidisé. La vérification expérimentale de cette hypothèse sera présentée dans un travail futur.

Notations

n_p — le nombre de particules dans le lit,
V_p^t — le volume total des particules dans le lit,
V_p — le volume d'une particule,
d_p — le diamètre moyen des particules,
m_p^t — la masse totale des particules dans le lit,
ϱ_p — la densité des particules du solide,
V_{lit} — le volume total du lit,
D_{tube} — le diamètre du tube,

H_0 — la hauteur totale du lit fixe,
η_{S_u} — le degré de transformation du soufre utile,
δ — le temps.

Reçue le 19 fevrier 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de la Technologie
des substances anorganiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice.* EDP, Buc., 1972.
2. Calistru C., Leonte C., Ind. Chimique Belge, C. R. du XXXVI-e Congrès International de Chimie Industrielle, Nr. special *T*—32, 756 (1967).
3. Calistru C., Balasanian I., Grigoriu I., *Inginerie chimică.* P. I. *Ingineria proceselor chimice.* CDICP, Buc. 1970.
4. Calistru C., Balasanian I., Grigoriu I., *Inginerie chimică.* P. II. *Tehnologii concrete.* Cap. X, CDICP, Buc., 1971
5. Smith J. M., Canad. J. of Chem. Eng., **48**, 142 (1970).
6. Balder J. R., Petersen E. E., Chem. Eng. Sci., **23**, *10*, 1287 (1968).
7. Levespiel O., *Chemical Reaction Engineering.* J. Wiley a. Sons, Inc., New-York—London, 1962.
8. Yagi S., Kunii D., *Fifth International Symposium on Combustion.* Reinhold, New York, 231, 1955.
9. Yagi S., Takagi K., Shimoyama S., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Eng. Section), **54**, 1 (1951).
10. Calistru C., Grigoriu I., *Modelling of the Pyrites Roasting Process.* II. *The Macrokinetic and Mathematical Models Establishing* (to be published).
11. Grigoriu I., Calistru C. *Modelling of the Pyrites Roasting Process.* III. *The Temperature Influence* (to be published).

MODELAREA PROCESULUI CHIMIC DE PRĂJIRE A PIRITELOR

I. Stabilirea condiţiilor de experimentare pentru descrierea matematică a reactoarelor reale

(Rezumat)

Pentru cercetarea macrocineticii unui proces chimic industrial, o problemă deosebit de importantă o constituie stabilirea condiţiilor de experimentare la scară de laborator, încît rezultatele obţinute să poată fi folosite la descrierea matematică a proceselor în reactoarele industriale.

În acest sens pentru cercetarea macrocineticii procesului de prăjire oxidantă a piritelor, în condiţii care să permită folosirea datelor la proiectarea reactoarelor reale în strat fluidizat, s-a elaborat un model de contact solid—gaz, denumit „strat fix monogranular".

În condiţiile modelului de contact „strat fix monogranular" un element monostructural particulă—fază gazoasă înconjurătoare se comportă similar ca în strat fluidizat, iar modelarea macrocinetică şi matematică se poate realiza folosind modelul granulei.

Rezultatele obţinute într-un astfel de model de contact pot fi adaptate la calculul procesului în strat fluidizat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D. K. 669.248

EINIGE ANSICHTEN ÜBER DAS FUNKTIONIEREN DER ELEKTROLYTISCHEN VERNICKELUNG

VON

ŞT. IVĂŞCANU und GH. GUTT

1. Einleitung

Nickel ist ein Metall, das viele Anwendungsmöglichkeiten in der Technik hat. Es wird sowohl als Zusatzelement für die Herstellung rostbeständiger Stähle als auch als Metall für Korrosionsschutz oder dekorative Niederschläge verwendet.

Die Nickelniederschläge, die auf elektrolytischem Weg erhalten werden, stellen die meist gebrauchten Vorgänge in der Technologie der Nickelniederschläge dar [1]. Obwohl die elektrolytische Vernickelung seit langer Zeit bekannt ist, gibt es einige theoretische und praktische Ansichten im Zusammenhang mit diesem Vorgang, die noch untersucht bzw. verbessert werden müssen. Von diesen haben zwei Probleme eine besondere Bedeutung : das Funktionieren der Nickelanode und die Erzeugung glänzender Nickelniederschläge direkt aus Nickelbädern [2].

Das erste Problem bezieht sich auf die Passivierung der Nickelanode, die normalerweise in der Technologie der Nickelniederschläge gebraucht wird. Die Passivierung hat einen negativen Einfluß auf die normale Ausbeute des Nickelbades. Das zweite Problem bezieht sich auf die Möglichkeit glänzende Niederschläge direkt aus dem Nickelbad zu erhalten durch Anwendung von Glanzmitteln. Durch den Glanzmittelzusatz werden die mechanischen Verarbeitung ausgeschieden. Das letzte Problem ist noch nicht gänzlich gelöst, weil die Benützung der Glanzmittel nicht nur positive sondern auch negative Einfluße hat. In der meisten Fällen ruft es eine Verschlechterung der mechanische Eigenschaften und auch des Korrosionswiederstandes des Nickelniederschlages hervor [3].

Die vorliegende Arbeit nimmt sich vor auf Grund von experimentellen Daten, die mit Hilfe einem Labor- und Industriellbad erhalten wurden, die Passivierung der Nickelanode zu untersuchen. Ebenfalls wird der Glanz des Niederschlages untersucht, Glanz der auf Grund einer Substanz, die im Labor erzeugt wurde, hervorgerufen wurde.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Passivierung bedeutet die Verringerung des Lösgeschwindigkeit des Metalls wegen der Bremsung des anodischen Vorgangs. Dieser Zustand wird von der Veränderungen bewirkt die auf der Metalloberfläche stattfinden,

wenn das Metall mit einer agressiven Lösung in Berührung kommt oder wenn zugleich mit der Lösung auch der elektrische Strom einwirkt. In passiven Zustand verhalten sich die Metalle, obwohl thermodynamisch korrodierbar, als Edelmetalle [4].

Wenn für den Korrosionsschutz die Metallpassivierung das Endziel bedeutet, gibt es aber nicht der Fall für elektrolytische Nickelabscheidung, weil die Geschwindigkeit dieses Vorgangs stark sinkt. Zugleich verändert sich die chemische Zusammensetzung des Bades und die Eigenschaften des Nickelniederschlages.

Aus der Passivierungskurve die von O k a m o t o [5] (Abb. 1) festgeetzt wurde, geht eine Lösgeschwindigkeit des Nickels im passiven Zustand on ungefähr 6,7 $\mu A/cm^2$ hervor. Praktisch bedeutet dieses das totale Bremsen es folgenden Vorgangs $Ni \rightarrow Ni^2 + 2e^-$, der nötig beim normalen Funktioieren des Nickelbades ist.

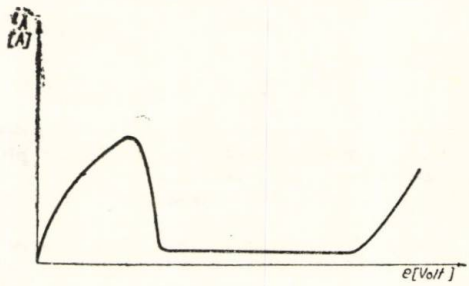


Abb. 1. — Nickelpassivierungskurve (nach O k a m o t o).

Das Erscheinen und Aufrechterhalten des Passivenzustandes wird besonders von der Stromdichte, Zusammensetzung des Nickelbades und pH bestimmnt. Der Wert der Stromdichte kann mit dem Verhältnis der Anode/Katode Oberfläche in Zusammenhang gebracht werden. Die im Laboratorium erhaltenen experimentellen Ergebnisse, die sowohl mit einem Labor- als auch mit einem Industriellbad erhalten wurden, zeigen, daß für ein normales Funktionieren des Bades dieses Verhältnis zwischen 2,5 und 3 liegen muss. Das Gebrauchen von kleineren Verhältnissen entspricht größeren Stromdichten, die beim Überschreiten eines gewißes Wertes zur Passivierung der Nickelanode führen kann.

Der Passivezustand besteht grundzätzlich aus der Bildung einer Oxydschicht auf der Metalloberfläche. Diese Schicht ist ein Nickeloxyd (Ni_2O_3 oder $Ni(OH)_3 \rightarrow Ni_2O_3 + {}_3H_2O$). Die Nickeloxyde bilden eine dunkelbraune Schicht die die Nickelanode teilweise bedecken kann. Zugleich mit der Bildung der Oxydschichten findet auch folgender Vorgang statt :

$$(1) \qquad SO_4 + H_2O \rightarrow {}_2H^+ + SO_4^{2-} + {}_{1/2}O_2.$$

Dieser Vorgang führt zur Sinkung des pH-Wertes und zur Sauerstoffentwicklung.

Die starke Entwicklung der Sauerstoffes zeigt daß der Passivezustand erreicht ist. Die Sammlung des Sauerstoffes und eventuell des Wasserstoffes kann zur Gefährdung der Arbeiter durch Bildung einer explosiven Gasmischung führen.

Um das Erscheinen dieser Zustände vor zu beugen wird dem Nickelbad ein Aktivator zugefugt, in der Regel die Cl^- - Ionen unter der Form NaCl oder $NiCl_2$. Der bestehende Zusammenhang zwischen der Stromdichte, SO_4^{2-} - Ionen und Cl^- - Ionen zeigt daß die Stromdichte mit der Konzentration der aktiven Cl^- - Ionen steigt. Die Cl^- - Ionen wirken, wahrscheinlich durch Bildung eines Komplexes [6] der zur Zerstörung der Passivenschicht nach folgender Reaktion führt.

$$Ni^{3+} + Cl^- \rightarrow Ni^{2+} + Cl.$$

Durch dieses wird die Nickelanode wieder aktiv.

Die Messungen zeigen ein Herabsinken des pH-Wertes der Lösung (Abb. 2) und auch ein Sinkung der Stromausbeute wegen der Reduzierung der Wasserstoff-Ionen (Abb. 3).

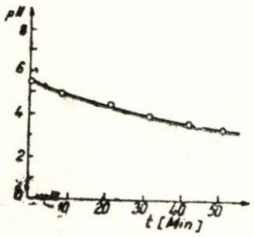


Abb. 2.— Abhängigkeit des pH-Wertes von der Zeit.

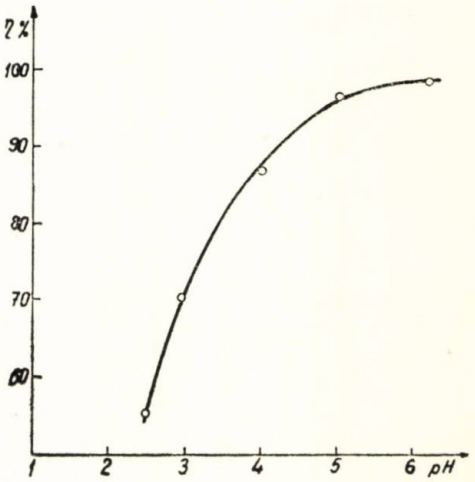


Abb. 3. — Abhängigkeit der Stromausbeute von pH-Wert.

Der Zusatz von Borsäure als Pufferlösung löst das Problem nur teilweise, weil die Borsäure gute Eigenschaften als Puffer nur zwischen den pH-Werten 5 und 7 hat.

Es ist rationeller Glanzmittel zu verwenden anstatt die mechanische Bearbeitung des Niederschläges um einem glänzenden Nickelniederschlag zu erhalten. Aber diese Glanzmittel sind gewöhnlich teuer und haben manchmal

negative Einfluße auf die Nickelschicht. Das Glanzmittel, das im Laboratorium hergestellt wurde, in einem Nickelbad mit komplexer Zusammensetzung ($NiSO_4.7H_2O$, NaCl, H_3BO_3, Na_2SO_4, etc.) geprüft. Als Kathode wurden verschiedene Profile aus Stahl verwendet, die zuerst verkupfert wurden.

Der Glanz der Nickelniederschläge wurde durch eine standardizierte Methode festgesetzt (STAS 7 294-63). Die Abhängigkeit des Glanzes vom Glanzmittel das dem Bad zugefugt wird (Abb. 4) zeigt, daß der Spiegelglanz bei 0,2 g/l (L = 500 mm) erreicht wird.

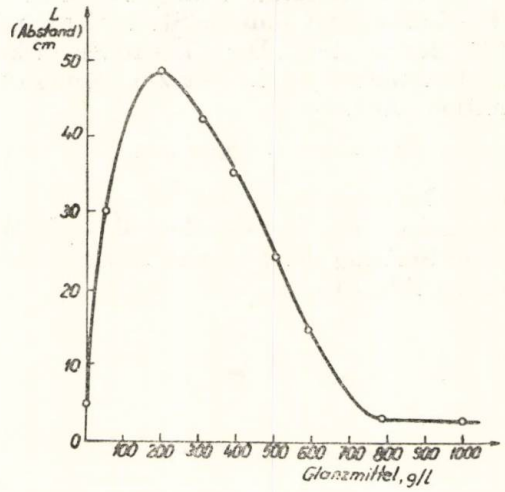


Abb. 4. — Abhängigkeit des Glanzes vom Glanzmittelgehalt (g/l) des Bades.

Der Korrosionswiderstand der Nickelniederschläge wurde nach der Methode Korrodkote (STAS 9 016 - 70) geprüft.

Die meisten Proben zeigen nach einem Zyklus (20 Stunden) einen schwachen Angriff der Oberfläche. Beim anderen Proben wurde besonders an den Kanten Korrosionsvorgänge beobachtet. Es wurde angenommen, daß nach 20 Stunden der Glanz der Nickelniederschläge 30...40 % des Ausgangswertes ausmacht.

3. Schlußfolgerungen

Aus den experimentellen Daten können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden :

1. Die Passivierung der Nickelanode während der Ausbeute kann vermieden werden durch Aufrechterhalten eines gewißen Verhältnisses zwischen der Oberfläche $A/K = 2...3$ so daß die anodische Stromdichte den kritischen Wert, der zur Passivierung führt, nicht erreichen kann.

2. Das Sinken des pH-Wertes und der Stromausbeute hängen von der Passivierung der Anode ab.

3. Mit dem Glanzmittel, das im Laboratorium erzeugt wurde, können Spiegelglanzniederschläge bis zu max. 0,2 Glanzmittel pro Liter erhalten werden.

Eingegangen am 16. Juni 1973

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Technologie der
anorganischen Stoffen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Gavăt I., *Progrese în combaterea coroziunii.* ICDT, Buc., 1970, 35.
2. Justh R., Galvanotechnik, **59**, *2*, 128 – 132 (1968).
3. Soo A., Grünwald E., Revista de chimie, **22**, *8*, 476–480 (1971).
4. Колотыркин И. М., Хим. пром., *1*, 40 (1963).
5. Frank U. F., Corrosion, **12**, 19–27 (1960).
6. Radovici O., Ciolac S., Stretcu M., Vasilescu E., Joachimescu A., *Studiul proceselor de coroziune electrochimică, de formare și de reactivitate a filmelor de pasivitate pe metale și aliaje feroase și neferoase în diverse medii corozive.* MEI, Centrul de chimie fizică, Buc. 1972.

CÎTEVA ASPECTE PRIVIND FUNCȚIONAREA BĂILOR DE NICHELARE

(Rezumat)

Nichelarea electrolitică, deși mult cercetată, prezintă încă destule probleme nerezolvate pe deplin. Dintre acestea, două prezintă o importanță deosebită : funcționarea anozilor de nichel utilizați frecvent la nichelare și obținerea luciului oglindă a pieselor nichelate direct din baie.

În lucrare se analizează primul aspect, legat de pasivarea anozilor în timpul nichelării și se fac unele precizări privind modul de evitare a acestui proces pentru buna funcționare a băii. De asemenea, s-a încercat un agent de luciu preparat în laborator. Rezultatele arată că se obține un luciu oglindă cu aproximativ 0,2 g agent de luciu/l.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D.C. 546.284

STRUCTURE FORMATION PROCESSES FOR CALCIUM SILICATES HARDENED IN PRESENCE OF ELECTROLYTES

BY

I. TEOREANU and MARCELA MUNTEAN

1. During the hardening process of Portland cement pastes as well as of calcium silicates ones ($3\,CaO.SiO_2$ and β-$2\,CaO.SiO_2$) an important quantity of tobermoritic hydrosilicates is formed. These hydrosilicates are named „tobermoritic gel", due to their resemblance with the natural calcium hydrosilicates and due to their gelic comportment in the first stadies of the hardening process (low crystallinity degree, high dispersion degree). The calcium hydrosilicates initially formed can develop coagulation — crystallisation and condensation — crystallisation structures which lead to the formation of their own resistance structure [1], [2].

The coagulation processes are characteristic in the initial hardening stage (until the setting appears), the other processes, coagulation — crystallisation and condensation — crystallisation ones, developing themselfs especially after this setting period.

2. The coagulation structures are formed as a result of the joining of two or more particles, simultaneously taking place an increase of the viscosity of the pastes which led also to a partial stiffening of the system.

The arrangement of the particles during the coagulation process can be more or less ordered depending on the nature and the intensity of the forces present in the system. The forces which can exist in these structures are : gravitational ones, determining the sedimentation of the particles, V a n d e r W a a l s forces, capillarity forces, electrostatic ones. The appearance on the particles surface, in the presence of foreign ions, of the electrical charges and the formation of the electrical double layer may led to the prevalence in the system of the electrostatic forces; this fact can determine a more ordered structure. From this point of view, both the nature and the activity, the valence and the hydrophility of the ions have a special importance.

In accordance with the preponderant forces and with the presence in the system of the foreign ions, one can achieve compact coagulation structures as well as loosen ones, which assume the existance of a coagulation at distance.

The coagulation structure formed initially has an overwhelming importance in the subsequent development of the coagulation—crystallisation and condensation — crystallisation structures. It means that an especial importance will present and all those factors which both by their influence upon the hydration kinetics (leading to the appearance of a variable quantity of hydrogels) and by their influence upon the kinetics of the coagulation processes, can determine essential changes of the nature, the formation and the stability of the coagulation structures.

The coagulation—crystallisation structures appear and develope on the base of the initial coagulation structures. Simultaneously with the coagulation process, in the system appear crystallisation lattices which develope in time, giving to the whole system a more structured character. The more advanced is the degree of development of these structures ; the more is the resamblance of the system with a solid one (having good mechanical resistance).

Regarding the crystallisation processes one can say that these processes are direct responsible for the formation of the resistance structure of the hardened binder. The development of the crystallisation structure may lead both to the increase of the system strength and to the appearance of the internal tensions, as a result of the irregular grow of the crystals which are connected by concretion contacts. From this point of view it is essential to the process to develope itself in such a way as to minimalize the internal tensions and the lattice defects.

In order that the internal tensions which appear in the hardened system to be as small as possible there must be a good correlation between the crystal breeding rate and their growing rate. In the same time the presence of a certain quantity of gelic phases (microcrystalline) in the system may assure the prelevance of some effects given by the internal tensions, with a result of good mechanical properties of the system [3].

Therefore one can say that there must be an optimum ratio between the microcrystalline phases with gelic character and those crystalline ones, and the development of the coagulation—crystallisation processes as well as of the polycondensation ones has to take place in such a way as to result structures with as few as possible weak bonding regions.

The introduction of electrolytes in the silicate systems which harden, can influence the structures formation, determining important mechanical strength. The electrolytes accelerate the hydration—hydrolysis process thus determining the formation of a bigger quantity of hydrated new formations [4]. Due to the presence of this bigger quantity of gelic phases, as well as due to the presence of a certain quantity of foreign ions in the system, the coagulation processes in their initial stage, could develop more intense. Generally, it is considered that the electrolytes, introduced in small quantities, are coagulation agents reducing the coagulation threshold [5]. On the base of

the activity rule, for certain ions, one has determined the existance of a reduction of the coagulation threshold in the series $K^+ > Na^+ > Li^+$, respectivelly $Cl^- > NO_3^- > Br^-$. A direct result of those shown above, is the formation of more dense coagulation structures, capable to determine in certain limits (determined by kinetics considerations) the increase of the mechanical strength of the hardened binder.

The electrolytes added in small quantities (no more than 5%) in the systems which were being studied, influence appreciably not only the quantities of the hydrated new formations but their nature and morphology. Calcium hydrosilicates formed in the presence of electrolytes are, usually, more basic and have a higher crystallisation degree [4].

The influence of electrolytes upon the processes taking place in the first stage of hydration will appear later on as important changes in the development of the structuring process. The modifications in the development of the hydration—hydrolysis processes as well as in the nature and the morphology of the silicate hydrocompounds may determine the achievement of an optimum for the coagulation process kinetics as well as for the polycondensation one and respectively for the development of an adequate resistance structure with minimum internal tensions and less important deffects; it results that there has to be established an optimum electrolyte proportion, for every calcium silicate system, which has to influence, from the kinetics point of view, in such a way the processes previous to structuring of the system as well as the structuring processes theirself, as to result finally, an optimum ratio between gelic phases and crystalline phases which may lead to good mechanical strength. For the development of the resistance structure one must not neglect either the direct influence of the electrolytes upon the reactivity of marginal groups $\equiv Si-OH$ (due to their adsorbtion at the hydrocompound surface) which can lead to the acceleration of the intergrowing phenomena and the structural welding of the present polysilicates with direct result upon the mechanical properties.

3. The condensation—crystallisation structures appear as the chemical reactions of hydration—hydrolysis type, advance. The system get gradually consolidated, spatial lattices with strong bondings, having elastic properties develope in time.

As regards the formation of the polycondensation structures, in the latter time [6]...[8], researches has been made for, to evidence, in the hardened silicate binders, some hydrated calcium polysilicates, determining, also, their proportions. L e n t z [6] studied from this point of view the Portland cement pastes as well as calcium silicate pastes ($3\,CaO.SiO_2$ and β-$2\,CaO.SiO_2$). Starting with the experimental data of L e n t z [6] a general mathematical model to describe this irreversible evolution in discrete steps, for the hardening of the silicate constituents of Portland cement clinker has been tryed [10].

If one suposes that the process is of M a r k o v type, without memory, the probabilities follow the K o l m o g o r o v-F e l l e r's equations [9] which for the particular case of the polycondensation process by succesive adding of monomer units becomes :

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = -\lambda(n, t)\, P_n(t) + \lambda(n-1, t)\, P_{n-1}(t)\,; \tag{1}$$

here : $P_n(t)$ represents the probability that the polycondensation degree be n at time t, if initially it was 1 ; actually, because in polydisperse silicate systems, the number of the particles being practically very big, $P_n(t)$ represents also the fraction of the n silicate in the mixture ; $\partial P_n(t)/\partial t$ — variation in time of the quantity of n silicate ; $\lambda(n, t)$ — the intensity with which the n-silicate becomes $(n + 1)$ - silicate.

The most complicated situation from the mathematical point of view but the most found situation in practice is that in which the intensity function depends both on time and state. In this case the main problem is to define, using a qualitative description of the phenomena and the experimental results, the dependence of the parameter λ on time and degree of polycondensation.

The hardening of silicate binders results from a partial superposition of three processes : the hydration —hydrolysis of the anhydrous binder with the formation of gelic calcium hydrosilicates and their coagulation, the polycondensation and crystallisation of the formed calcium hydrosilicates and the formation of the hardening structures.

These phenomena superpose one with another in such a way the polycondensation process (which is preceded), at molecular scale, by hydration —hydrolysis process and which is followed by structuring process, can be characterized only using an intensity function, dependent on time and degree of polycondensation.

The dependence on polycondensation degree is explained by steric hindrance, by a possible modification of the number of functional groups, by the inclusion of molecules with high polycondensation degree in the hardened structure, by the appearance of cyclic polymers etc.

The dependence on time may be explained by the strong decrease of the reaction rate due to the development of the hardened structure which brake strongly the phenomenon.

In this case the polycondensation process is characterized by two statistical parameters, e. g. : β — the fractional decrease of the intensity of the process for an increase with a unity of the polycondensation degree, at constant time, γ — the fractional decrease of the intensity of the process in a unit time, at a constant degree of condensation. It results that β and γ are as follows :

$$\beta = -\frac{1}{\lambda}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial n}\right)_t, \quad \gamma = -\frac{1}{\lambda}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial t}\right)_n. \tag{2}$$

The above relations show that the variation in time and with the polycondensation degree of the process intensity is biger the biger the λ ; therefore the rapid processes decay rapidly and the show ones decay slowly. The use of these parameters is based on the assumption, confirmed by experience,

that a particular pair of values of β and γ characterise a certain binder (for example $3\,CaO.SiO_2$). It results therefore that β and γ depend on the nature of substances present and depend very little on time and polycondensation degree, the very property which imposes and permits their use.

With β and γ defined by (2) it results :

$$\lambda(n,t) = e^{-\beta n}\, e^{-\gamma t}. \tag{3}$$

The solution of equation (1) is therefore :

$$P_n(t) = e^{-\int_0^t \lambda(n,t)\,dt} \int_0^t \lambda(n-1,t)\, P_{n-1}(t)\, e^{\int_0^t \lambda(n,t)\,dt}\, dt. \tag{4}$$

The results are compared with those of L e n t z [6].

A good correlation is obtained if for β and γ one use the values 2/3 respectively 1/3 ; that is for an increase with a unity of the polycondensation degree, λ decreases with 66% of its value, and for a unit time elapse λ decreases with 33% of its value. Therefore the dependence of n-mer fractions on n and t is very strong and this is due especially to the structuring phenomena which hinder the polycondensation process. The intensities of transition vary so much with n and t that begining with a certain value for n the advance of polycondensation is very unlikely (and this is one of the motives that in experiments high n-hydrosilicates are not found) and at a certain value of time, the reaction practically is stopped. This situation corresponds to that found in reality, where after 1...3 months the polycondensation reactions practically do not advance any more.

With the above values for β and γ and using graphical integration, for $3\,CaO.SiO_2$, the following results, given in Table 1, are obtained.

Table 1

Time	1 day	7 days	28 days	3 months	4 years	14.7 years
Orthosilicate $P_1(t)$, [%]	65	27	23	22	21.5	21
Disilicate $P_2(t)$, [%]	17	30	34	34	33.2	33
Trisilicate $P_3(t)$, [%]	2	7	7.5	7.2	7.0	7.0

The distribution in time of the n-mers, calculated from the present model, is represented in Fig. 1 in comparison with the experimental results.

The comparison with experiment show a good concordance up to 3 months of hydration time, then, the concordance is poorer this may be due to the structuring phenomena which take away from the reaction medium different quantities of n hydrosilicate and especially due to the fact that in [6] the hydrosilicates with $n > 2$ are considered as polysilicates, the distrib-

ution curve being in this case different of that corresponding to a fixed value for n ($= 3, 4$, etc.)

The stochastic model which can be applied to the hardening of silicate binders evidence two statistical parameters, β and γ. Their systematic study, for different binder classes, may be useful. These parameters characterise, from the polycondensation process point of view, the nature of the binder and the nature of the substances present in the binder mass (ions, etc.).

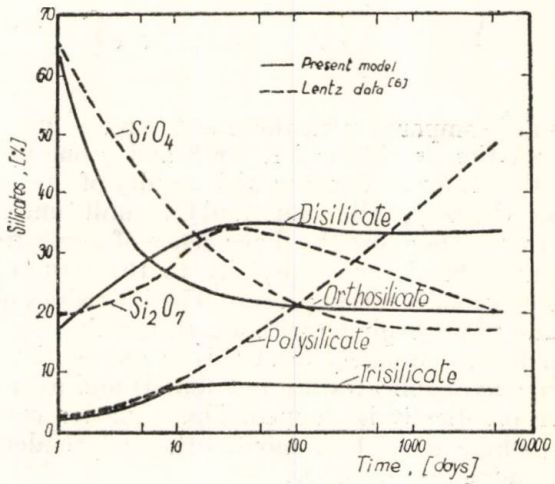
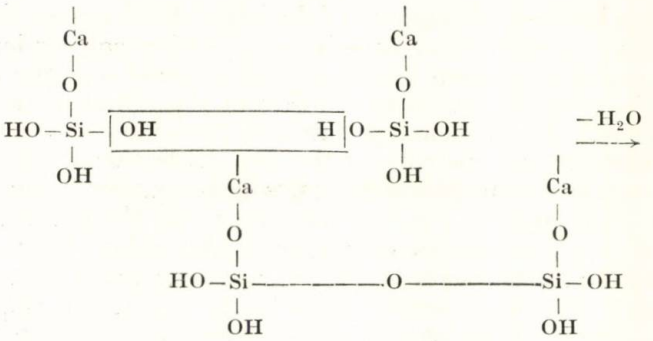


Fig. 1. — Variation of the polysilicates concentration in tricalcium silicate pastes.

The polysilicates formation has to be reported not only to the polymerisation by condensation of the silicate anions, but the process has to be considered as a polymerisation by coordinated condensation with metallic cation playing an important role. The presence of the Ca^{2+} - ions, leads to the formation of some polysilicates with variable polycondensation degree [3], [6], [7]. Some authors [3], [8] consider that the existance of such numerous possible polycondensated structures, as well the presence of some nonhomogenities in the condensation degree, can be the principal reason for the low crystallinity of the tobermorit present in hydrated silicate pastes.

The increase of the CaO/SiO_2 ratio corresponding to the hydrosilicate formations, as well as the hydration—hydrolysis mechanism of the calcium silicates [4] represent arguments for the consideration of some polycondensation processes of hydrosilicates not only by theirself (Scheme (I), but with $Ca(OH)_2$ participation (Scheme (II)).

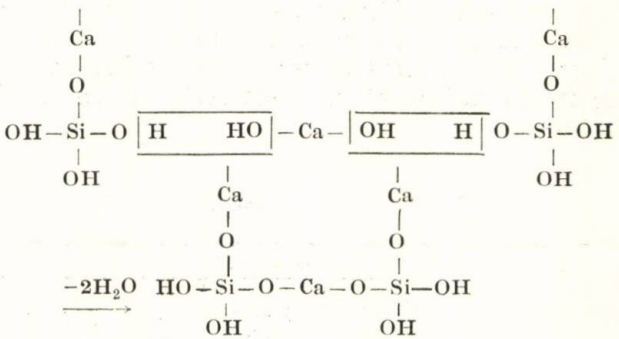
(I)



These schemes have only an explanatory character ; they suggest many other variants ; more, Scheme (II) can help one to infer some modifications which the electrolytes can introduce in the system, at least, in the first stages of the polycondensation process.

One may suppose that the electrolytes which contain alcaline ions, therefore monovalent, could determine, depending on their quantity in the system, a more or less pronounced decrease of the polycondensation degree. One can expect also modifications in the steric configurance of the polysilicates which result.

(II)



The proportion which is established between different kinds of polyhydrosilicates depends essentially on hardening conditions, including the presence of the electrolytes, on the binder basicity, on hydration period as well as on the molar CaO/SiO_2 ratio of the hydrosilicate phases formed during the initial stages of the hardening process. (It has been established that the condensation degree increases as the CaO/SiO_2 ratio decreases.)

In $3CaO.SiO_2$ and β-$_2CaO.SiO_2$ pastes, hardened for 90 days, in normal conditions, the presence of a polysilicate with $n = 6$ was evidenced. This polysilicate was found to be 40 % for the $3CaO.SiO_2$ pastes and 50% for β-$_2CaO.SiO_2$ (the proportion of the polysilicates with $n < 6$ being smaller for the β-$_2CaO.SiO_2$ pastes). These values show clearly the correlation which

is established between the basicity of the initial binder and the polycondensation processes, a lower basicity leading to a higher polycondensation degree. This fact may be explained taking into account not only the CaO/SiO_2 ratio in hydrosilicate phases but also the rate of the initial hydration reactions. Thus it is known that dicalcium silicate is hydrate more slowly than tricalcium silicate ; therefore the quantity of the gelic-hydrosilicatic formations which appear in the dicalcium silicate pastes, will be smaller in time, than that in tricalcium silicate pastes. This fact may determine the formation of a bigger quantity of polycondensates of higher condensation degree, the mobility of the individual ortosilicate groups being bigger and the steric hindrances being smaller. The same reasons lead to the conclusion that the polycondensation degree of hydrosilicates is smaller in the systems with electrolytes.

4. It is worthwhile to mention there is no an evident parallelism between the hydration degree and the structuring degree of the hydrosilicates formed during the hardening process. Thus, $3\,CaO.SiO_2$ after 28 days of hydration has an hydration degree equal with 74%, nearly the same with that of the system $3\,CaO.SiO_2 - Ca(NO_3)_2$ (2% in weight) after only a day of hydration. Yet the mechanical resistances of these two systems are clear different ; after 28 days of hydration for $3\,CaO.SiO_2$ the resistance obtained (325 daN/cm²) is twice as big than that obtained for the system $3\,CaO.SiO_2$ — — $Ca(NO_3)_2$ after a day of hydration. Table 2 contains other examples which evidence this finding ; for a certain value of the hydration degree (or very nearly values), very different values for the mechanical strength are obtained, depending on the nature of the electrolyte present in the system and the hydration time.

Table 2

Electrolyte	β-$_2CaO.SiO_2$			$3\,CaO.SiO_2$		
	Hydration time days	Hydration degree %	Compression strength daN/cm²	Hydration time days	Hydration degree %	Compression strength daN/cm²
—	28	33.0	123	28	76.0	325
$LiCl.H_2O$	7	33.0	39	1	77.0	274
$CaCl_2.6H_2O$	7	34.1	44	1	77.6	245

Although, the electrolytes intensify the initial hydration —hydrolysis processes in such a way that only after a day of hydration, for $3\,CaO.SiO_2$ or 7 days for β-$_2CaO.SiO_2$ one obtains the same hydration degree with these for the systems without electrolytes after 28 days of hydration, the difference in the mechanical strengths is evident especially for β-$_2CaO.SiO_2$.

A comparison between the variation in time of the mechanical strength ratio R_{c_3s}/R_{c_2s} and the hydration degree ratio G_{c_3s}/G_{c_2s} for the $3\,CaO.SiO_2$ and β-$_2CaO.SiO_2$ systems with and without electrolytes may prove, as well, to be especially suggestive (Fig. 2). One observes that there is a clear parallelism between the values of the mechanical strength ratio and these of the hydration degree ratio for the silicate systems without electrolytes. Once, in the system is introduced a modifying factor of the hardening process, here the adding of 2% $Ca(NO_3)_2$, this parallelism disappear, proving the different influences that the addings may have upon the elementary phenomena which compete for the formation of the resistance structure.

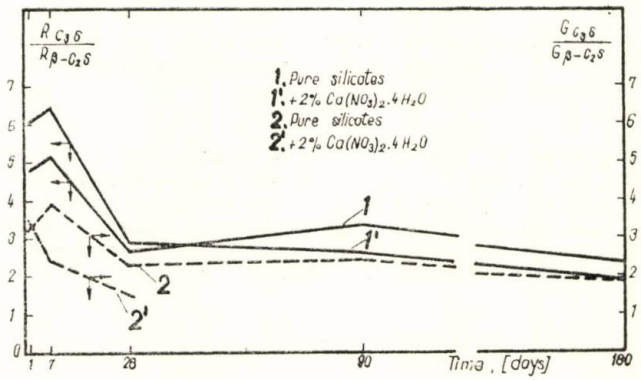


Fig. 2. — Variation of the mechanical strength ratio and the hydration degree ratio for 3 $CaO.SiO_2$ and β-$_2CaO.SiO_2$.

The G_{c_3s}/G_{c_2s} ratio for the systems with electrolytes is smaller than the same ratio for the systems without electrolytes even at small hydration times but for the R_{c_3s}/R_{c_2s} ratio this is evident only for bigger hydration times (28 days).

One may explain such comportment taking into account that the structuring processes follow the hydration—hydrolysis ones. The important decrease of the G_{c_3s}/G_{c_2s} ratio in systems with electrolytes show as well that the influence of electrolytes upon the development of the hardening process is more clearly evident for β-$_2CaO.SiO_2$.

In conclusion, one may say that although the electrolyte addings have sensible influence upon the initial hydration—hydrolysis processes yet these adding do not influence in the same measure the structuring processes of the, new formations.

Received, March 23, 1973

Polytechnic Institute „Gh. Gheorghiu-Dej"
Bucharest

REFERENCES

1. Рехбиндер П. А., Колл. Ж., **17**, *2*, 107 (1955).
2. Сегалова Е. Е., Рехбиндер П. А., Строит. матер., *1*, 22 (1960).
3. Rio A., Saini A., Ind. Ital. Cemento, *12*, 132 (1969).
4. Muntean M., Doctoral Diss., Polyt. Inst., Bucharest, 1972.
5. Tilenschi S., *Chimie coloidală*. Ed. Tehn., Buc., 1964.
6. Lentz W., Symp. Struct. Portland Cem. Paste and Concrete, Washington, 1969, 312.
7. Funk H., Symp. Struct. Portland Cem. Paste and Concrete, Washington, 1969, 324.
8. Funk H., Fifth Symp. Chem. Portland Cement, Tokyo (1968).
9. Feller I. W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*. Vol. I, second ed., N. Y., 1960.
10. Iordache O., Muntean M., Teoreanu I., Revue Roum. Chim., (in press).

FORMAREA STRUCTURII SILICAŢILOR DE CALCIU CU ÎNTĂRIRE RAPIDĂ ÎN PREZENŢA ELECTROLIŢILOR

(Rezumat)

Rezistenţa structurală a cimenturilor Portland cu întărire rapidă depinde în mare măsură de procesele de coagulare—cristalizare şi policondensare a noilor compuşi hidrataţi. Aceste procese prezintă un interes deosebit în dezvoltarea sistemului calciu—hidrosilicat.

Cinetica proceselor menţionate precum şi gradul de coagulare—cristalizare—policondensare sînt influenţate în mod deosebit de condiţiile în care decurge procesul de întărire. Din această cauză este necesar să fie luată în consideraţie şi prezenţa electroliţilor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.Z. 542.943.7 ; 661.271 ; 661.722;
661.725.3 ; 661.725.4 ; 661.725.5

STUDIUL STATISTIC AL REACŢIEI DE OXIDARE CATALITICĂ A UNOR ALCOOLI

DE

IANCU HÂNCU şi MATEI MACOVEANU

1. Introducere

În industria chimică se pune de multe ori problema îndepărtării unor vapori reprezentînd pericol de inflamabilitate, care pot forma —între anumite limite —amestecuri explozive cu aerul şi care, în acelaşi timp, sînt toxici.

În acest scop, în cele ce urmează s-au studiat posibilităţile de îndepărtare a unor alcooli inferiori, în stare de vapori, prin oxidare catalitică pînă la CO_2, conform reacţiei generale :

$$2C_nH_{2n+1}OH + 3nO_2\,(\text{aer}) \longrightarrow 2n\,CO_2 + 2(n+1)\,H_2O.$$

Conversia a fost urmărită în urma modificării factorului cantitativ — temperatura — şi a factorilor calitativi — catalizatorul şi respectiv alcoolul.

Pentru o reprezentare clară a influenţei simultane a factorilor consideraţi mai sus, asupra mărimii observate, s-a utilizat proiectarea factorială a experienţelor.

O analiză de varianţă n-dimensională a permis apoi să se tragă concluzii asupra influenţei fiecărui factor în parte, precum şi asupra interacţiunilor dintre factori.

2. Partea experimentală

Instalaţia de laborator folosită este prezentată în fig. 1. S-a utilizat un reactor tubular (*9*), prevăzut cu manta de încălzire şi cu posibilităţi de control şi reglare a temperaturii.

Drept catalizatori pentru reacţia de oxidare studiată, s-a folosit :

1° $CuCr_2O_4$ + 30% g Al_2O_3, 2° $CuCr_2O_4$ + 30% g BaO.

$CuCr_2O_4$ a fost preparat conform rețetei indicată de C a l i n g a e r t [1] și de S t r o u p e [2]. Catalizatorul a fost folosit sub formă de pastile cu $\varnothing = 5$ mm.

Reacția a fost condusă la următoarele temperaturi : 100°C, 150°C, 200°C, 250°C.

Alcoolii folosiți au fost următorii : alcoolul metilic, etilic, izopropilic butilic și amilic. Aceștia au fost antrenați din vasul (*8*) — în stare de vapori — cu ajutorul unui curent de aer uscat și lipsit de CO_2.

În toate cazurile s-a lucrat cu același debit volumetric și anume 25 l/h.

Conversia a fost determinată în urma analizei chimice a produsului de reacție.

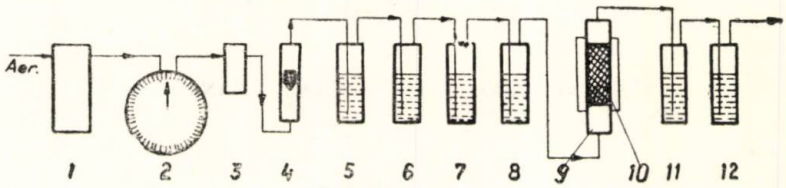


Fig. 1. — Instalație de laborator pentru studiul reacției de oxidare catalitică a alcoolilor inferiori: *1* — suflai aer, *2* — contor aer intrare, *3* — regulator debit, *4* — rotametru aer, *5* — vas cu H_2SO_4, *6* — vas cu silicagel, *7* — vas cu var sodat, *9* — reactor ($\varnothing$ int. = 20 mm), *10* — masă cataliză (h = 150 mm), *11* și *12* — vase cu soluție de 1N KOH.

S-a urmărit influența exercitată de trei factori asupra conversiei

a) F a c t o r u l A : tipul catalizatorului folosit :

A_1 : $CuCr_2O_4 + 30\%$ g Al_2O_3 ; A_2 : $CuCr_2O_4 + 30\%$ g BaO.

b) F a c t o r u l B : temperatura de lucru :

B_1 : 100°C ; B_2 : 150°C ; B_3 : 200°C ; B_4 : 250°C.

c) F a c t o r u l C : alcoolul utilizat în reacție :

C_1 : alcool metilic ; C_2 : alcool etilic ;
C_3 : alcool izopropilic ; C_4 : alcool butilic ; C_5 : alcool amilic.

Pentru fiecare combinație de nivel au fost întreprinse cîte patru experiențe.

Toate calculele au fost efectuate cu ajutorul unui calculator electronic Felix CE-30.

3. Prezentarea și interpretarea rezultatelor

Informațiile numerice obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1 cu date inițiale, cu trei factori, a fost descompus în tabele parțiale cu cîte doi factori, eliminînd pe rînd cîte un factor.

Tabelul 1

Valorile conversiei (%) obținute pentru o experiență factorială de ordin superior (trei factori, fiecare având un număr diferit de nivele)

	A_1				A_2			
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_1	B_2	B_3	B_4
C_1	11,33 12,18 12,00 11,73 $\Sigma = 47,24$	23,70 23,82 23,78 22,90 $\Sigma = 94,20$	31,82 31,41 31,30 31,71 $\Sigma = 126,24$	35,13 35,80 35,64 34,71 $\Sigma = 141,28$	7,21 7,52 7,23 7,68 $\Sigma = 29,64$	19,12 18,42 19,53 19,89 $\Sigma = 76,96$	20,21 20,82 21,20 20,53 $\Sigma = 82,76$	21,89 21,70 21,83 21,86 $\Sigma = 87,28$
C_2	6,90 6,20 7,31 6,83 $\Sigma = 21,24$	18,82 18,56 19,71 19,75 $\Sigma = 76,84$	33,47 34,15 34,23 34,15 $\Sigma = 136,00$	37,35 37,42 37,50 37,73 $\Sigma = 150,00$	3,18 3,83 3,73 4,02 $\Sigma = 14,76$	17,20 18,05 17,92 17,83 $\Sigma = 71,00$	19,11 19,03 19,90 20,20 $\Sigma = 78,24$	19,80 19,95 20,50 20,35 $\Sigma = 80,60$
C_3	4,97 5,28 5,79 5,44 $\Sigma = 21,48$	15,64 15,71 16,05 16,44 $\Sigma = 63,84$	28,40 27,86 28,18 28,80 $\Sigma = 113,24$	30,62 30,80 28,41 30,37 $\Sigma = 120,20$	2,80 1,95 2,05 2,60 $\Sigma = 9,40$	16,40 16,80 17,15 16,93 $\Sigma = 67,28$	18,43 18,93 18,08 18,24 $\Sigma = 73,68$	18,73 19,60 19,58 19,17 $\Sigma = 77,08$
C_4	11,19 10,32 10,92 11,45 $\Sigma = 43,88$	27,40 28,75 27,55 28,30 $\Sigma = 112,00$	52,40 51,88 51,51 52,37 $\Sigma = 208,16$	64,23 63,65 63,81 64,31 $\Sigma = 256,00$	6,32 6,10 5,21 5,85 $\Sigma = 23,48$	20,91 19,32 19,87 19,46 $\Sigma = 79,56$	29,32 28,53 29,57 28,74 $\Sigma = 116,16$	30,81 31,75 31,42 31,46 $\Sigma = 125,44$
C_5	8,72 8,38 8,53 7,41 $\Sigma = 33,04$	16,80 16,62 17,24 17,10 $\Sigma = 67,76$	37,80 36,75 36,73 37,52 $\Sigma = 148,80$	54,75 55,05 55,75 54,45 $\Sigma = 220,00$	4,62 4,28 4,27 4,59 $\Sigma = 17,76$	21,74 21,03 21,22 21,93 $\Sigma = 85,92$	29,57 29,55 30,69 29,95 $\Sigma = 119,76$	32,39 34,15 33,80 33,42 $\Sigma = 133,76$

Tabelul 2

Gruparea valorilor mărimii observate (conversiei, %) *după factorii variabili A şi B*

	B_1	B_2	B_3	B_4	Total
A_1	166,88	414,64	732,44	887,48	2 201,44
A_2	95,04	380,72	470,60	504,16	1 450,52
Total	261,92	795,36	1 203,04	1 391,64	3 651,96

Tabelul 3

Gruparea valorilor mărimii observate după factorii variabili B şi C

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Total
B_1	76,88	36,00	30,88	67,36	50,80	261,92
B_2	171,16	147,84	131,12	191,56	153,68	795,36
B_3	209,00	214,24	186,92	324,32	268,56	1 203,04
B_4	228,56	230,60	197,28	381,44	353,76	1 391,64
Total	685,60	628,68	546,20	964,68	826,80	3 651,96

Tabelul 4

Gruparea valorilor mărimii observate după factorii variabili A şi C

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Total
A_1	408,96	384,08	318,76	620,04	469,60	2 211,44
A_2	276,64	244,60	227,44	344,64	357,20	1 450,52
Total	685,60	628,68	546,20	964,68	826,80	3 651,96

Avînd calculate tabelele parţiale, se determină suma pătratelor pentru efectele principale şi suma pătratelor pentru efectele de interacţiune, după cum urmează :

1° Suma pătratelor tuturor valorilor observate :

$$S_1 = \sum_i \sum_j x_{ij}^2 ,$$

unde : x —valoarea mărimii observate (conversie, %), i — numărul de linii, ($i = 1,...,r$), j — numărul de coloane, ($j = 1,..., k$).

2° Suma pătratelor sumelor informaţiilor numerice considerate pe coloane, raportate la numărul de informaţii înscrise în coloană :

$$S_2 = \frac{\sum_j \left(\sum_i x_{ij}\right)^2}{r}.$$

3° Suma pătratelor sumelor informațiilor numerice considerate pe linii, raportată la numărul de informații înscrise pe linii :

$$S_3 = \frac{\sum_i \left(\sum_j x_{ij}\right)^2}{k}.$$

4° Pătratul sumei tuturor informațiilor numerice, raportat la numărul total de informații :

$$S_4 = \frac{\left(\sum_i \sum_j x_{ij}\right)^2}{rk}.$$

5° Suma pătratelor abaterilor datorită factorilor întîmplători :

$$S_r = S_1 + S_4 - S_2 - S_3.$$

Folosind relațiile date mai sus, s-au obținut rezultatele înscrise în tabelul 5.

Tabelul 5

Prezentarea sumelor calculate pentru cele trei tabele bifactoriale

	Tabelul 2	Tabelul 3	Tabelul 4
S_1	107 674,31	107 592,56	90 987,73
S_2	102 129,19	86 807,06	86 807,06
S_3	86 879,32	102 129,19	86 879,32
S_4	83 355,07	83 355,07	83 355,07

Cu ajutorul valorilor găsite au fost calculate efectele principale și efectele de interacțiune :

$$S_A = S_{3(AB)} - S_{4(AB)} = S_{3(AC)} - S_{4(AC)} = 3\,524{,}25,$$
$$S_B = S_{2(AB)} - S_{4(AB)} = S_{3(BC)} - S_{4(BC)} = 18\,774{,}12,$$
$$S_C = S_{2(BC)} - S_{4(BC)} = S_{2(AC)} - S_{4(AC)} = 3\,451{,}99,$$
$$S_{AB} = S_{1(AB)} - S_{4(AB)} - (S_A + S_B) = 2\,020{,}87,$$
$$S_{BC} = S_{1(BC)} - S_{4(BC)} - (S_B + S_C) = 2\,011{,}38,$$
$$S_{AC} = S_{1(AC)} - S_{4(AC)} - (S_A + S_C) = 656{,}22.$$

Varianţa datorită factorilor întîmplători este :

$$S_r = S_T - (S_A + S_B + S_C + S_{AB} + S_{AC} + S_{BC}) = 10\,529{,}45.$$

Cu datele obţinute s-a întocmit tabelul 6 pentru analiza de varianţă, după care s-au testat varianţele comparîndu-se raporturile F_{obs} cu valorile F_α corespunzătoare, date în [3].

Comparînd valorile F_{obs} cu F_α (pentru nivelul de semnificaţie $\alpha = 0{,}01$), se observă că numai efectul B (temperatura) este semnificativ. Folosirea unuia sau a celuilalt catalizator nu influenţează semnificativ valoarea conversiei.

Folosind ca reactant unul din alcoolii $C_1 ... C_5$, ceilalţi factori fiind menţinuţi constanţi, valorile diferite găsite pentru conversie se datorează faptului că între factorii variabili consideraţi în studiu există o interacţiune care are drept efect o varianţă proprie a valorilor individuale în jurul mediei lor aritmetice.

Tabelul 6

Analiza de varianţă

Nr. crt.	Sursa varianţei	Suma pătratelor	Gradele de libertate	Varianţa	$F_{obs.}$	F_α ($\alpha = 0{,}01$)
1	A	3 524,25	1	3 524,25	4,01	9,33
2	B	18 774,12	3	6 258,04	7,13	5,95
3	C	3 451,99	4	862,99	0,98	5,41
4	AB	2 020,87	3	673,62	0,76	5,95
5	AC	656,22	4	164,05	0,18	5,41
6	BC	2 011,38	12	167,61	0,19	4,16
7	S_r	10 529,45	12	877,45		

4. Concluzii

1. Din analiza datelor obţinute, în condiţiile de lucru studiate, se remarcă faptul că temperatura exercită o influenţă hotărîtoare asupra valorilor conversiei.

2. Ambii catalizatori folosiţi manifestă o activitate sensibil echivalentă în ceea ce priveşte reacţia de oxidare studiată.

3. Este dificil de stabilit o dependenţă — pentru un set de condiţii date — între numărul de atomi de carbon ai alcoolului utilizat şi conversie. Varianţa proprie a valorilor conversiei în jurul mediei aritmetice s-a admis că apare ca urmare a existenţei unei interacţiuni între factorii variabili consideraţi.

4. Este indicat ca în condiţiile de lucru studiate să se folosească recircularea vaporilor de alcool netransformaţi.

Primită la 6 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Calingaert G., Edgar G., Ind. Eng. Chem., **26**, 878 (1934).
2. Stroupe J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 569 (1949).
3. * * * M.I.C., vol. I, Ed. Tehn., Buc., 1972, 157.

ÉTUDE STATISTIQUE DE LA RÉACTION D'OXYDATION CATALYTIQUE DE QUELQUES ALCOHOLS

(Résumé)

On étudie la réaction d'oxydation catalytique des alcohols inférieurs $C_1...C_5$ aux différentes températures et dans la présence de deux systèmes catalytiques.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été interprétés par des méthodes statistiques.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.D.66.047.2; 678-13

LE SÉCHAGE DES COPOLYMÈRES RÉTICULÉS POREUX EN PERLES CONTENANT DEUX LIQUIDES NON-MISCIBLES

PAR

ADRIAN CARPOV, MARIETA NICHIFOR, RADU TUDOSE et I. PETRARIU

1. Introduction

Les progrès enregistrés dans la technique du vide ont ouvert de nouvelles perspectives pour l'application industrielle sur grande échelle du séchage sous vide. Ainsi on a construit de nouveaux types d'installation de séchage [1], [2] et on a étudié même la possibilité de la réalisation du séchage continu sous vide [3].

Les aspects théoriques du problème ont été moins étudiés et en général ont fait appel aux théories du séchage en air (à la pression normale). Une analyse détaillée des domaines de séchage et des mécanismes de séchage sous vide a été présentée par Holland-Merten [4], qui considère que pendant le séchage par évaporation sous vide (le domaine de vide normal) des matériaux poreux, le déroulement du séchage se produit d'après le même mécanisme que dans le séchage en air avec chauffage indirect (par radiation ou conduction).

Les lois du transfert de chaleur et de masse sont valables dans les même limites que dans le séchage en air [5].

Le séchage sous vide, malgré ses désavantages, ne peut être évité dans certains cas et il s'avère nécessaire quand la nature chimique des matériaux impose une limitation de la température ou quand on doit sécher des matériaux qui contiennent une humidité résiduelle difficilement enlevable. Le vide est utilisé pour réduire la durée du séchage, spécialement vers la phase finale du processus et quand le liquide constituant l'humidité doit être récupéré.

Dans le présent travail l'utilisation du vide s'est imposée par le fait que le matériel à sécher — un copolymère macroporeux styrène-divinylebenzène sous forme de granules sphériques — passe par des transformations irréversibles à des températures supérieures à 80°C. Par cette méthode de séchage on a poursuivi l'élimination simultanée des deux liquides non-miscibles, l'eau et le toluène, retenus d'une manière différente par le copolymère. On a poursuivi aussi la cinétique du processus global de séchage, la modalité d'élimination de chaque liquide et on a tiré certaines conclusions concernant le mécanisme de séchage.

2. Matériaux et méthodes

On a utilisé une installation simple formée d'un dessicateur du type Rupp muni d'un réfrigérent descendent et d'un thermomètre pour les mesures de la température des vapeurs.

On a réalisé un chauffage indirect, par contact avec une surface chaude, utilisant comme agent thermique l'eau chaude, fournie par un ultrathermostate avec circulation, du type H o e p p l e r ; les vapeurs ont été condensées par circulation dans le réfrigérent de l'eau refroidie à l'aide de la glace. Le condensé a été recueilli dans un cylindre gradué avec lequel on a mesuré les quantités d'eau et de toluène éliminées dans une certaine période de temps. Le vide a été produit par une pompe rotative à huile.

Le matériel destiné aux expérimentations est un copolymère macroporeux styrène-divinylebenzène obtenu par polymérisation en suspension aqueuse utilisant le toluène comme phase inerte. Les caractéristiques du copolymère utilisé sont : diamètre des granules 0,3...1 mm ; densité apparente 0,96...0,98 g/cm^3 ; densité spécifique 1,03...1,05 g/cm^3 ; coeffficient d'adsorbtion du toluène 1,60...1,80 ; humidité initiale totale environ 70%, dont 40% eau et 30% toluène.

Le toluène est soit retenu dans les pores des perles des copolymères, soit absorbé dans les sphères de microgel. En outre, le toluène possède la propriété de gonfler les particules du copolymère. L'eau, utilisée comme milieu de suspension pendant la polymérisation, se retrouve principalement sur la surface des granules et dans les espaces intragranulaires. Par centrifugation du copolymère humide on peut éliminer presque complètement l'eau contenue dans celui-ci et seulement des quantités très faibles, sous 1%, restent grâce aux forces superficielles et capillaires. Par centrifugation on ne peut pas éliminer le toluène qui joue aussi le rôle d'agent de gonflement des copolymères.

Pour les expériences effectuées on a utilisé un copolymère prélevé directement du mélange de polymérisation, donc avec une humidité de 70% (eau + toluène) et aussi le même copolymère essoré par centrifugation qui contient 30% toluène et 0,5% eau.

On sait que la grandeur de la vitesse de séchage est directement proportionnelle avec la différence entre la température de l'agent thermique et la température d'évaporation à une certaine pression et aussi avec le coefficient de transfert thermique [6]. Il s'ensuit que pour accélérer le processus de séchage on peut soit élever la température de l'agent thermique (jusqu'à la limite admise par la nature du matériel), soit baisser la température d'évaporation en diminuant la pression du régime ou bien en améliorant le transfert de chaleur entre l'agent thérmique et le matériel en train de sécher.

On a poursuivi l'influence exercée par ces paramètres sur le processus de séchage. À cette fin on a effectué les expérimentations à des pressions entre 180 et 30 Torr et des températures de l'agent thermique entre 40° et 80°C, en évitant de dépasser la température de transformation irréversible des copolymères (c'est-à-dire 80°C).

On a fait sécher des couches de matériel d'épaisseurs différentes, allant de 5 à 30 mm.

Pour étudier l'influence du transfert de chaleur sous le séchage on a effectué une expérience dans laquelle le chauffage a été réalisé à l'aide d'une serpentine en cuivre avec circulation d'eau chaude introduite dans le dessicateur sous vide et le copolymère centrifugé a été placé dans une petite corbeille en tissu de fil de cuivre.

3. Résultats et discussions

À l'aide des données expérimentales on a construit les courbes de variation de l'humidité du copolymère en fonction du temps et les courbes correspondantes pour la vitesse de séchage.

À la suite de l'analyse de ces données, présentées dans les diagrammes ci-dessous, on peut faire les observations suivantes.

L'abaissement de la pression de travail réduit la durée du processus de séchage, ainsi qu'on peut voir dans la fig. 1 *c*. Si l'on poursuit la variation de la quantité d'eau et de toluène éliminée pendant le séchage en fonction de temps (fig. 1 *a*, *b*) on remarque une influence différente exercée par la pression sur la vitesse d'élimination des deux liquides, c'est-à-dire la diminution de la pression détermine l'augmentation de la vitesse d'élimination de l'eau (influence prévisible) mais en échange elle diminue la vitesse d'élimination du toluène (une exception en ce sens se manifeste à 110 Torr (fig. 1 *b*) mais qui apparaît seulement dans la deuxième partie du processus et qui pourrait s'expliquer par le fait que dans ce cas le gradient de températures a été plus petit que dans les autres essais et, comme on le sait, la grandeur de ce gradient est en raison directe avec la vitesse de séchage).

D'après la fig. 1 *a* on observe que dans un certain domaine les courbes de séchage sont presque confondues, ce qui signifie que dans cette première étape du processus de séchage la vitesse d'élimination de l'eau n'est pas influencée par la pression. D'après la fig. 1 *b* il résulte que pour cette même étape la quantité de toluène éliminée varie en raison inverse à celle du vide.

De cette façon, après 20 min depuis le commencement du processus de séchage, dans tous les trois essais, on a enlevé 5...6% de l'eau contenue dans le copolymère, la quantité totale de toluène a diminué à 30 Torr de 6%, à 110 Torr de 13,5% et à 180 Torr de 26%. En même temps on remarque d'après les courbes de vitesse de séchage (fig. 3 *a*...*c*), une division de la période de séchage avec vitesse constante en deux étapes qui diffèrent par le rapport entre les vitesses d'élimination des deux liquides. Dans la première étape (qui peut être considérée aussi comme une période préliminaire de transition) le toluène s'élimine avec une vitesse égale ou plus grande que la vitesse avec laquelle s'élimine l'eau, ce qui est en contradiction avec le fait que le point d'ébulition de l'eau est plus bas que celui du toluène et surtout avec la modalité de rétention de ces deux liquides dans le copolymère.

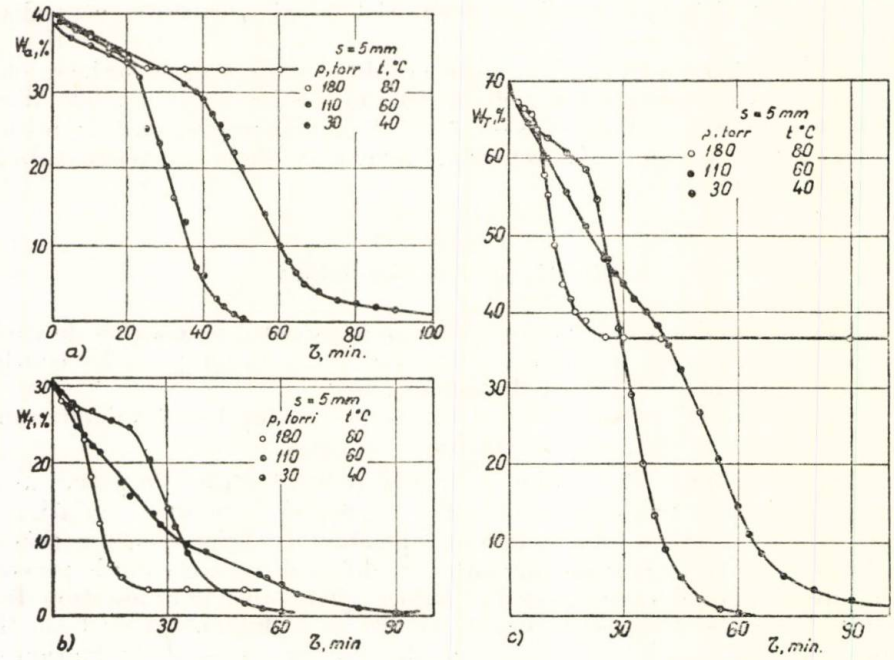


Fig. 1. — Influence de la pression sur le processus d'élimination de l'humidité d'un matériel poreux: *a* — eau, *b* — toluène, *c* — eau et toluène.

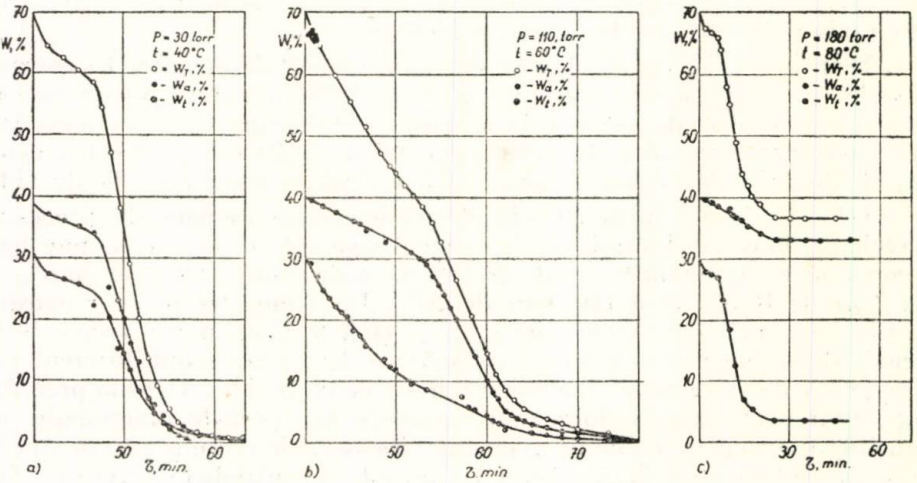


Fig. 2. — Courbes de séchage dans le vide d'un matériel granulaire poreux avec l'élimination simultanée des deux liquides non-miscibles.

Ce n'est que dans la deuxième étape du séchage avec vitesse constante que le rapport des vitesses d'élimination des deux liquides correspond à cette modalité de rétention.

On a essayé d'expliquer le phénomène en considérant le processus dans cette phase comme un entraînement aux vapeurs d'eau du toluène.

On sait que deux liquides non-miscibles forment un hétéroazéotrope qui bouillit à une température plus basse que les températures d'ébulition des composants purs. Ce principe est à la base du processus d'entraînement aux vapeurs d'eau. On connaît aussi le fait que la pression influence la volatilité relative des deux composants d'un mélange et par conséquent d'un mélange azéotropique. Dans la plupart des cas la diminution de la pression accentue la volatilité relative mais l'influence peut s'exercer aussi dans le sens inverse. Il paraît que c'est aussi le cas du mélange eau—toluène, qui à 760 Torr présente un hétéroazéotrope avec p. é. 84°C et un contenu de 19% eau et au fur et à mesure que la pression diminue le contenu en eau croît (alors que celui en toluène décroît). Ce fait peut expliquer l'apparition d'une variation inverse par rapport à celle qu'on attend de la quantité de toluène éliminée en fonction de la pression.

Par conséquent dans cette étape préliminaire du processus de séchage se produit une élimination de l'humidité par entraînement du toluène avec des vapeurs d'eau, sous forme d'un mélange azéotrope dont la composition dépend de la pression du système à savoir : à 30 Torr le point d'ébulition du hétéroazéotrope est situé à 16°C et la quantité de toluène contenue de 50%; à 110 Torr le point d'ébulition est situé à 39°C et le contenu en toluène de 68%, à 180 Torr le point d'ébulition est à 49°C et le contenu en toluène de 79%. Les températures d'ébulition des azéotropes pour les pressions correspondantes ont été calculées en tenant compte du fait qu'au point d'ébulition la somme des pressions de vapeurs des composants à l'état pur est égale avec la pression totale et la composition des azéotropes a été calculée d'après les données expérimentales, mais les valeurs sont approximatives.

Le processus ne se déroule pourtant pas par cette voie jusqu'à l'épuisement d'un des composants comme dans les distillations azéotropes. Par conséquent on observe l'apparition de deux étapes de séchage avec vitesse constante, dont seulement la première satisfait l'hypothèse de l'entraînement aux vapeurs d'eau. Le fait que la nature des phénomènes est différente dans les deux étapes est confirmé aussi par le bond de température des vapeurs saturés, enrégistré à la limite des deux étapes (fig. 3 *a*...*c*, les courbes pointillées).

On a remarqué que dans tous les cas étudiés, pour toutes les pressions et épaisseurs des couches, le phénomène identifié comme „entraînement aux vapeurs d'eau" cesse à une quantité éliminée d'environ 7...9% de l'eau totale contenue.

C'est l'eau qui se trouve dans l'espace libre entre les granules qui s'élimine le plus facilement. Puisqu'il s'agit d'un séchage par contact, le sens de la diffusion des vapeurs va être de la surface de contact vers la surface du matériel. L'eau intragranulaire sous forme de vapeurs va diffuser à travers la couche de matériel entraînant le toluène dans des quantités qui corres-

pondent au mélange azéotrope à la pression correspondante. Ce mélange azéotrope ayant une température d'ébulition plus basse que la température d'ébulition du liquide produit un phénomène de „moussage" de la couche de matériel, observé surtout à des épaisseurs de la couche qui dépassent 10 mm. Les vapeurs du mélange ont probablement aussi le rôle d'égaliser la température dans la couche du matériel, d'une telle façon qu'au moment où toute l'eau intragranulaire a été éliminée, la surface du matériel atteint la température à laquelle peut se produire l'évaporation de l'humidité superficielle. À partir de ce moment apparaît un processus d'élimination parallèle des deux liquides d'après le mécanisme connu.

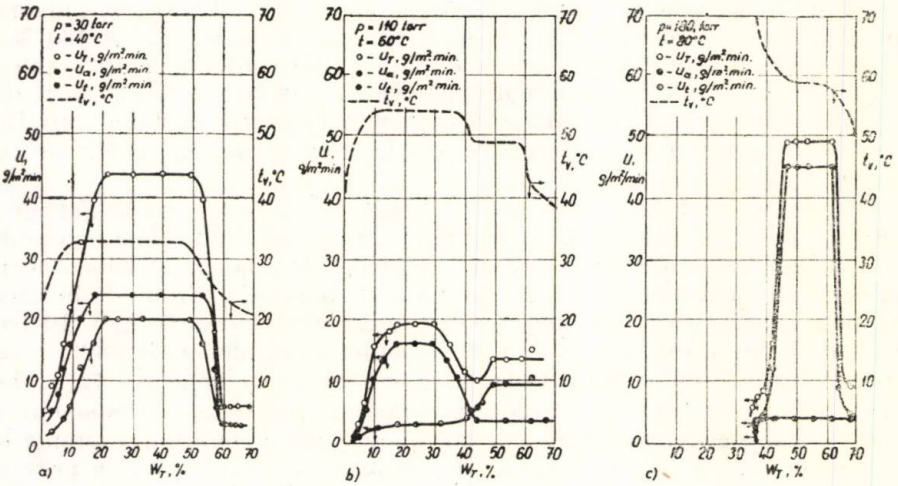


Fig. 3. — Courbes de la vitesse de séchage d'un matériel poreux avec élimination simultanée des deux liquides non-miscibles, pour différentes valeurs du vide.

Aux différentes pressions du régime les températures d'ébulition de l'eau et du toluène sont proches (Tableau 1, [7]).

Tableau 1

P_1 Torr	t_e °C	
	eau	toluène
30	28,2	26
110	53,7	54
130	64	66

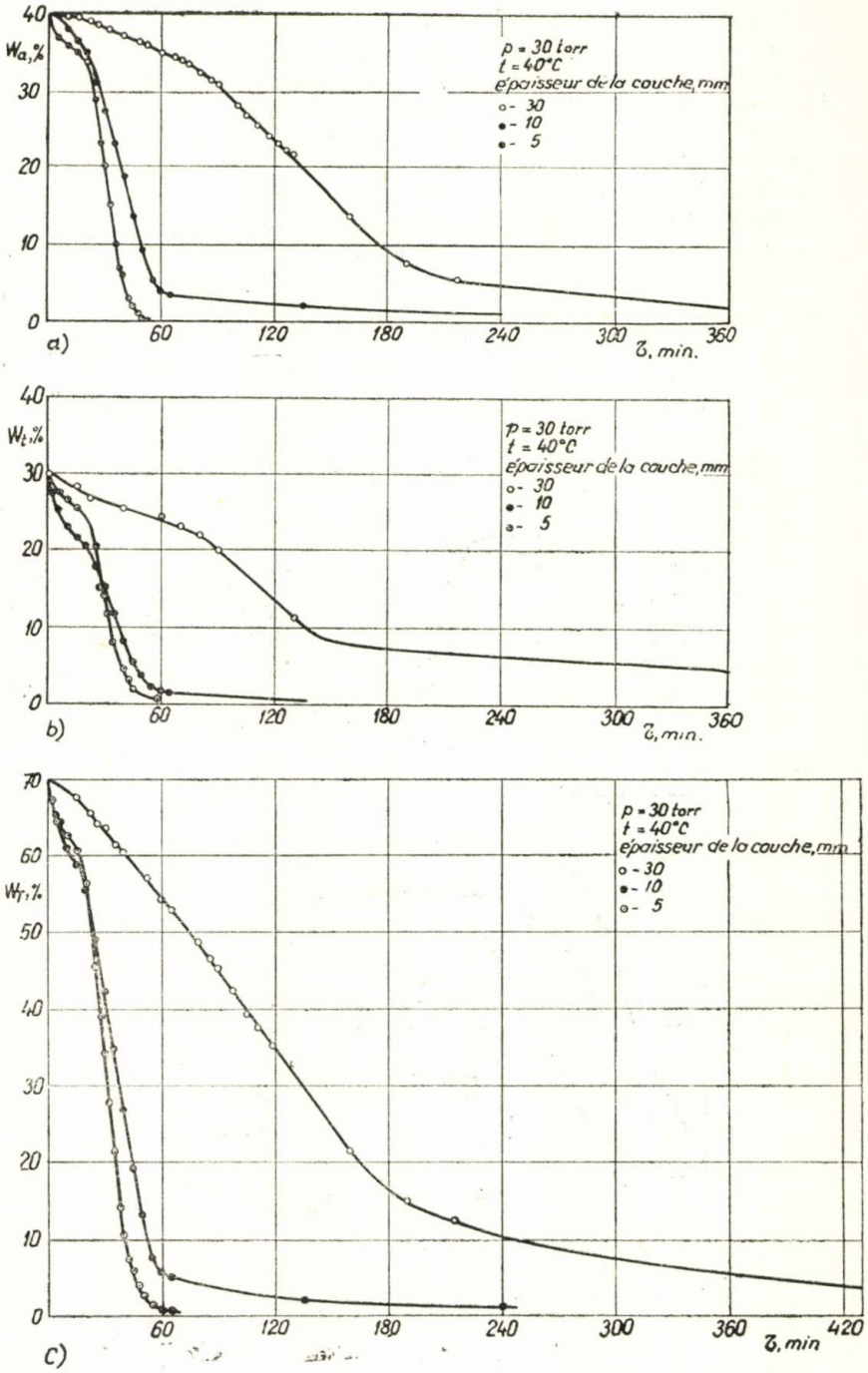


Fig. 4. — Influence de l'épaisseur de la couche sur la durée du processus d'élimination de l'humidité d'un matériel poreux : *a* — eau, *b* — toluène, *c* — eau et toluène.

Ces liquides sont éliminés avec des vitesses différentes, l'eau plus rapidement, le toluène qui manifeste une affinité plus marquée pour le copolymère styrène-divinylebenzène, avec une vitesse plus basse (fig. 2 et 3).

Le processus de séchage se déroule conformément à ce modèle sans tenir compte de l'épaisseur de la couche du matériel, seulement pour de petites pressions (30 Torr). Pour des pressions plus grandes, à un moment donné la vitesse de séchage diminue fortement de façon que le séchage cesse pratiquement et il ne peut être continué sans une diminution de la pression. Ce phénomène est observé au séchage à une pression de 180 Torr avec une épaisseur du matériel de 5 mm (fig. 2 *c*, 3 *c*) et quand celui-ci contient encore 3,5% toluène

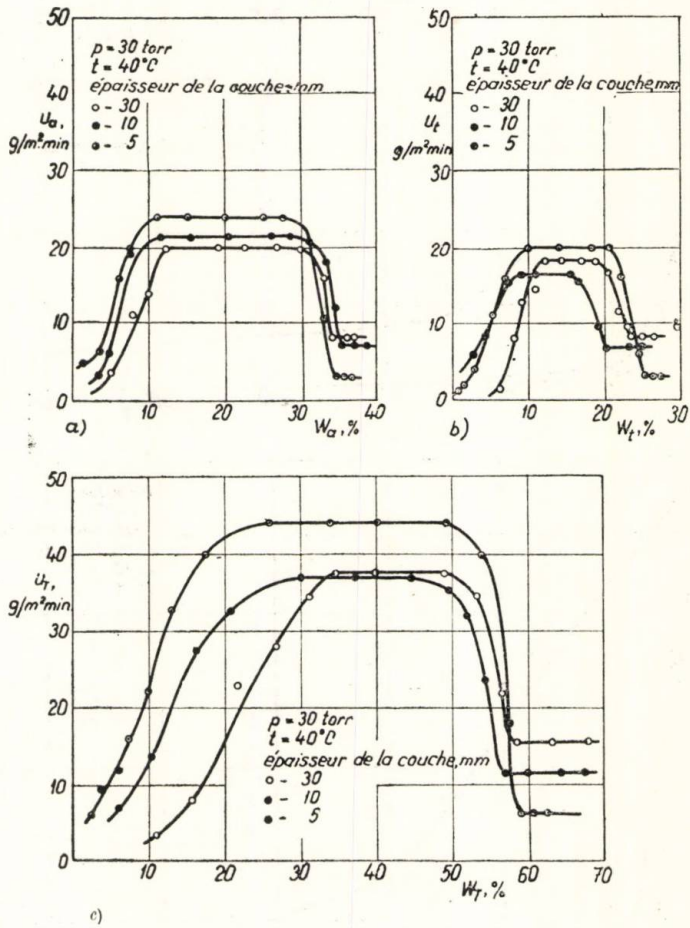


Fig. 5. — Influence de l'épaisseur de la couche sur la vitesse d'élimination de l'humidité d'un matériel poreux : *a* — eau, *b* — toluène, *c* — eau et toluène.

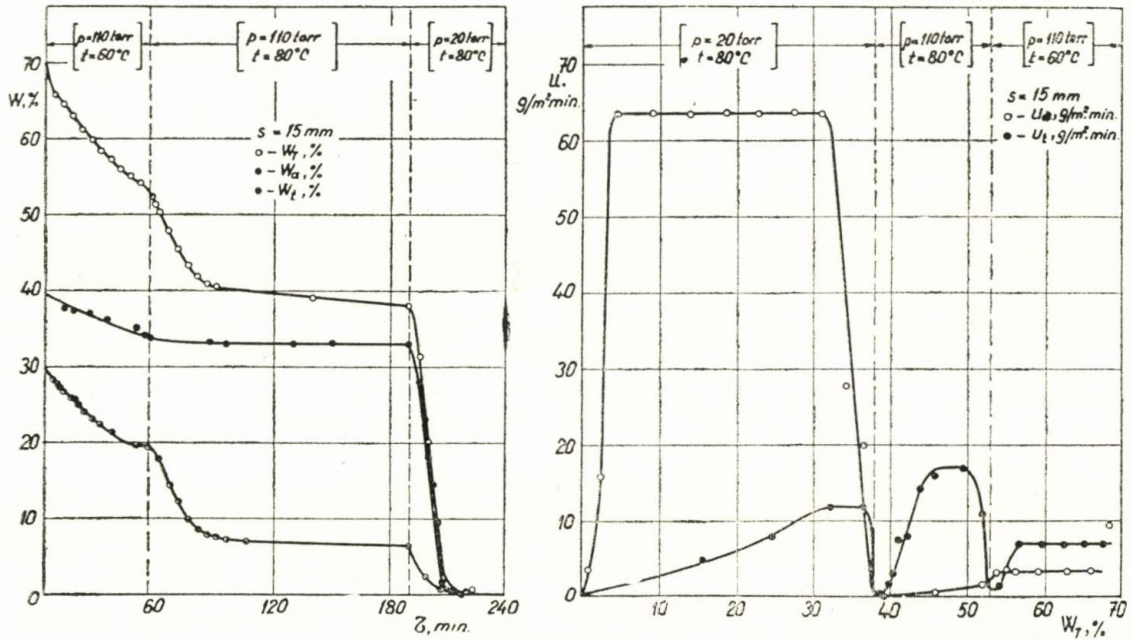


Fig. 6. — Influence de la pression et de la température sur le processus de séchage d'un matériel poreux contenant deux liquides non-miscibles : *a* — courbe du séchage, *b* — courbes de la vitesse de séchage.

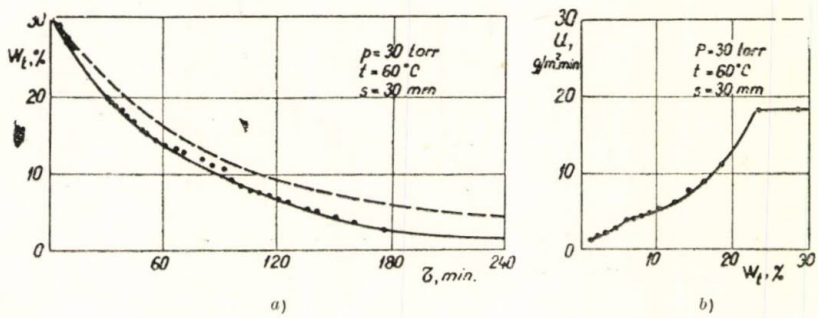
et aussi bien à 110 Torr avec une épaisseur du matériel de 15 mm (fig. 6) et un contenu de 33% eau et de 6,5% toluène. On peut supposer que dans les conditions indiquées il s'est établi un équilibre entre l'humidité contenue dans le matériel et les vapeurs se trouvant au dessus, équilibre qui ne peut être deplacé par condensation mais seulement par la diminution de la pression.

Dans la fig. 4 *c* on observe l'influence exercée par l'épaisseur de la couche sur la durée du processus global de séchage ; jusqu'à une épaisseur de la couche de 10 mm, le temps de séchage ne croît pas beaucoup. Ensuite, l'augmentation est tellement rapide qu'à une épaisseur de 30 mm le temps de séchage est de presque trois fois plus grand que le temps nécessaire pour une épaisseur de 10 mm. Le contenu final de l'humidité croît de 0,5% pour la couche de 5 mm à 3,5% pour la couche de 30 mm. En ce qui concerne l'influence exercée par l'épaisseur de la couche sur l'élimination de l'eau et du toluène, elle ne diffère pas pour les deux liquides ; on remarque seulement pour des épaisseurs plus grandes de la couche, des difficultés dans l'élimination des petits contenus de toluène, pendant que l'eau s'élimine dans tous les cas presque complètement.

L'influence de l'épaisseur de la couche sur la vitesse de séchage peut être observée dans la fig. 5. Les courbes de la vitesse de séchage ont la même allure, mais la valeur de la vitesse diminue avec l'épaisseur de la couche.

D'après la fig. 6 *a*, *b* on peut déduire l'influence exercée par la température et la pression sur le séchage. Dans cette expérience ont a fait varier les deux paramètres. On observe que l'augmentation de la température de l'agent thermique fait croître la vitesse d'élimination du toluène, mais n'influence pas la vitesse d'élimination de l'eau, qui peut être accélérée seulement par la diminution de la pression.

Les résultats obtenus à la suite du séchage de l'échantillon centrifugé (qui contient seulement du toluène), présentés dans la fig. 7, indiquent un déroulement normal du processus. La courbe de la vitesse de séchage présente une étape avec vitesse constante, ce qui démontre que l'anomalie qui apparaît dans les expériences antérieures n'est pas causée par le matériel. D'après la fig. 7 on peut observer l'influence du transfert de chaleur sur le déroulement



a *b*

Fig. 7. — Courbes du séchage d'un matériel poreux contenant un seul liquide (toluène) : *a* — courbes du séchage, *b* — courbe de la vitesse de séchage.

du processus. Dans le cas où l'on a chauffé le matériel avec une serpentine (courbe pleine), donc avec un transfert de chaleur plus intense, l'humidité diminue à 5% après 2 heures et 20 min, pendant que dans le cas où la surface de contact a été la parois de verre du dessicateur (la courbe pointillée) une humidité rémanente de 5% a été obtenue après 3 heures 20 min quoique les paramètres du système fussent les mêmes.

4. Conclusions

Le processus de séchage à vide d'un matériel poreux — dans notre cas c'est un copolymère de styrène et divinylebenzène — qui contient deux liquides non-miscibles se déroule par élimination parallèle des deux liquides. Pour chacun des liquides on distingue les étapes caractéristiques à tout processus de séchage : une étape préliminaire de transition (dans laquelle sont atteintes les conditions de déroulement du processus), l'étape avec vitesse constante et une étape avec vitesse décroissante. La présence dans les systèmes de deux liquides non-miscibles détermine, en échange, une certaine particularité qui se manifeste dans la période préliminaire de transition (d'habitude très courte, quelquefois insaisissable, déroulée avec une vitesse croissante) pendant laquelle les liquides s'éliminent avec vitesse constante sous forme d'un mélange azéotrope.

L'influence des paramètres sur le processus global de séchage est celle qu'on prévoit, à savoir la durée du séchage décroît à la suite de la diminution de la pression, l'augmentation de la température de l'agent thermique et l'amoindrissement de l'épaisseur de la couche de matériel.

La variation de la pression influence d'une manière différente la vitesse d'élimination de l'eau et du toluène. Comme suite à ce fait l'élimination simultanée des deux liquides ne peut être réalisée que seulement à des pressions basses (30 Torr) quand leur vitesse d'élimination est comparable, pendant que à de hautes pressions (dépassant 100 Torr) il s'établit probablement, ainsi comme l'on a déjà montré, un équilibre qui ne permet plus de continuer le séchage.

En observant cette influence exercée par la pression, on peut établir une modalité operationnelle adéquate.

Reçue la 26 juin 1973

Institut de Chimie Macromoleculaire „P. Poni"
et
Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et
Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Cormick P. Y., *Drying.* Ind. Eng. Chem., **56**, 57 (1964).
2. Fischer J. J., *Low-Temperature Drying in Vacuum Tumblers.* Ind. Eng. Chem., **55**, 18 (1963).
3. Holland-Merten E. L., *Die kontinuerliche Trocknung unter Vakuum.* Chemische Technik, **15**, 72 (1963).

4. Holland-Merten E. L., *Die Vakuumtrocknung in den verschiedenen Druckbereichen.* Chemische Technik, **15**, 15 (1963).
5. Krischer O., *Grundlagen der Trocknungstecknik.* Springer Verlag, Berlin, 1956, 369.
6. Kroll K., *Trockner und Troknungsverfahren.* Springer Verlag, Berlin, 1969, 496.
7. Pavlov K. F., *Exerciţii şi probleme la cursul de procese şi aparate din tehnologia chimică*, (traduit du russe). EDP, Buc., 1966, 668.

USCAREA COPOLIMERILOR RETICULAŢI POROŞI SUB FORMĂ DE PERLE CE CONŢIN DOUĂ LICHIDE NEMISCIBILE

(Rezumat)

Procesul de uscare la vid a unui material poros ce conţine două lichide nemiscibile se desfăşoară prin îndepărtarea în paralel a celor două lichide, pentru fiecare lichid în parte distingîndu-se perioadele caracteristice oricărui proces de uscare: perioada preliminară de tranziţie (de atingere a condiţiilor de lucru), perioada de viteză constantă şi perioada de viteză descrescătoare. Prezenţa în sisteme a două lichide nemiscibile determină însă o particularitate manifestată în perioada preliminară de tranziţie (în mod obişnuit foarte scurtă, uneori nesesizabilă, desfăşurată cu viteză crescătoare) în timpul căreia lichidele se îndepărtează cu viteză constantă sub forma unui amestec azeotrop.

Influenţa parametrilor asupra procesului global de uscare este cea previzibilă şi anume durata uscării scade prin scăderea presiunii, ridicarea temperaturii agentului de încălzire şi micşorarea grosimii stratului de material.

Variaţia presiunii influenţează în mod diferit viteza de îndepărtare a apei şi toluenului. Ca urmare a acestui fapt, îndepărtarea simultană a celor două lichide nu se poate realiza decît la presiuni mici (30 torr) cînd viteza de îndepărtare a lor este comparabilă, în timp ce la presiuni mari (peste 100 torr) se stabileşte probabil, după cum s-a arătat, un echilibru ce nu mai permite continuarea uscării.

Ţinînd cont de această influenţă a presiunii, se poate stabili un mod de lucru adecvat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D.C.547.21.024 ; 678.76 ; 617

ON THE SYNTHESIS OF ALKYLCYANOACRYLATES AND THEIR APPLICABILITY

BY

I. NEGULESCU and DAN GOGĂLNICEANU

1. Introduction

The class of alkylcyanoacrylates, discovered not long ago [1], has been used success fully especially in a wide variety of surgical procedures.

Owing to their physical properties (e. g. the ability of an instantaneous polymerization by an anionic mechanism in the presence of some groups containing heteroatoms with free electrons, such as O and N, the insolubility of the formed polymer in usual solvents and especially in the liquid of living tissues, and the polymer hydrophobicity) as well as to their biological properties (e. g. haemostatic, bacteriostatic and bactericidal action, the ability to bind living tissues and to be well tolerated by them), the cyanoacrylate monomers have been applied as follows: in the suture of the traumatic liver wounds [2], [3], in the suture of the mucous surgical wounds [1], as periodontic dressing in periodontic surgery [4]...[8], pulp capping agent [9]...[12], as free and pediculate gingival graftings [12], aphtha treatment [13], as a dressing after tooth drawing [10], [14], in the chemical osteosynthesis [15], in dental caries prevention [16], and in stomatologic orthopaedy [17]. If the list of medical applications may be continued, little is known concerning other types of their application, e. g. chemical or polymer technology [18]...[21].

The present paper deals with the verification of the adhesive ability, haemostatic action and the degree of tissular tolerability of polymer films based on (*n*)butylcyanoacrylate. In addition, few examples of copolymers containing methylcyanoacrylate are discussed.

2. Synthesis of Monomers and Polymers

Free acid (i. e. $CH_2=C(CN)COOH$) and its esters were prepared according to the following reactions [22]:

1. $NaCN + ClCH_2COOH \rightarrow CN-CH_2-COOH + NACl,$
2. $CN-CH_2-COOH + C_4H_9-OH \rightarrow CN-CH_2CO(OC_4H_9) + H_2O,$

3. $CN-CH_2-COOH + O=CH_2 \xrightarrow{CH_3OH} CH_2=C(CN)\,CO(OCH_3) + 2H_2O,$

4. $CN-CH_2-CO(OC_4H_9) \rightarrow CH_2=C(CN)CO(OC_4H_9) + H_2O,$

5. $CN-CH_2-COOH + O=CH_2 \rightarrow CH_2=C(CN)COOH + H_2O.$

Infrared spectra of crude esters are given in Fig. 1 (film on KBr pellet). Both acid and esters were polymerized by an anionic mechanism (water traces). Infrared spectra of polymers are presented in Fig. 2. All the spectra contain the band from 2 300 cm^{-1} specific to nitrile group, as well as the acid (1 700 cm^{-1}) or ester (1 740 cm^{-1}) band. Owing to the fact that the methyl ester is not tolerated by living tissues [14], it was copolymerized with acrylonitrile (UCB) and vinyl acetate (Dr. Suchardt) in water or an organic medium (Table 1), using persulphate (Merk) or azo-diisobutyronitrile (Fluka) as initiators and ethylene carbonate (Carlo Erba) as organic solvent.

Table 1

Copolymerization of Methyl Cyanoacrylate with Vinyl Monomers

Feed composition (molar ratio) *)	Polymerization medium	Temp. °C	Initiator	Yield %	Mol. wght. **)	Saturation degree ***)
MCA	water (1.5 hours)	65	****)	0.0	—	—
MCA : AN, (10 : 90)	water (1.5 hours)	65	****)	67.5	83 000	0.3
MCA : VA : AN (3 : 7 : 90)	ethylene carbonate (3.0 hours)	65	*****)	71.0	37 000	2.5
MCA : VA : AN (3 : 6 : 91)	water (1.5 hours)	60	****)	86.0	—	—
MCA : VA : AN (3 : 5 : 92)	water (1.5 hours)	60	****)	77.2	—	—
MCA : VA : AN (3 : 6 : 91)	water (1.5 hours)	65	****)	90.3	—	—

*) MCA = Methyl cyanoacrylate, VA = Vinyl acetate ; AN = Acrylonitrile.
**) Considered as polyacrylonitrile, viscosimetric data.
***) Relative units vs. methylene blue.
****) K persulphate
*****) azo-diisobutyronitrile.

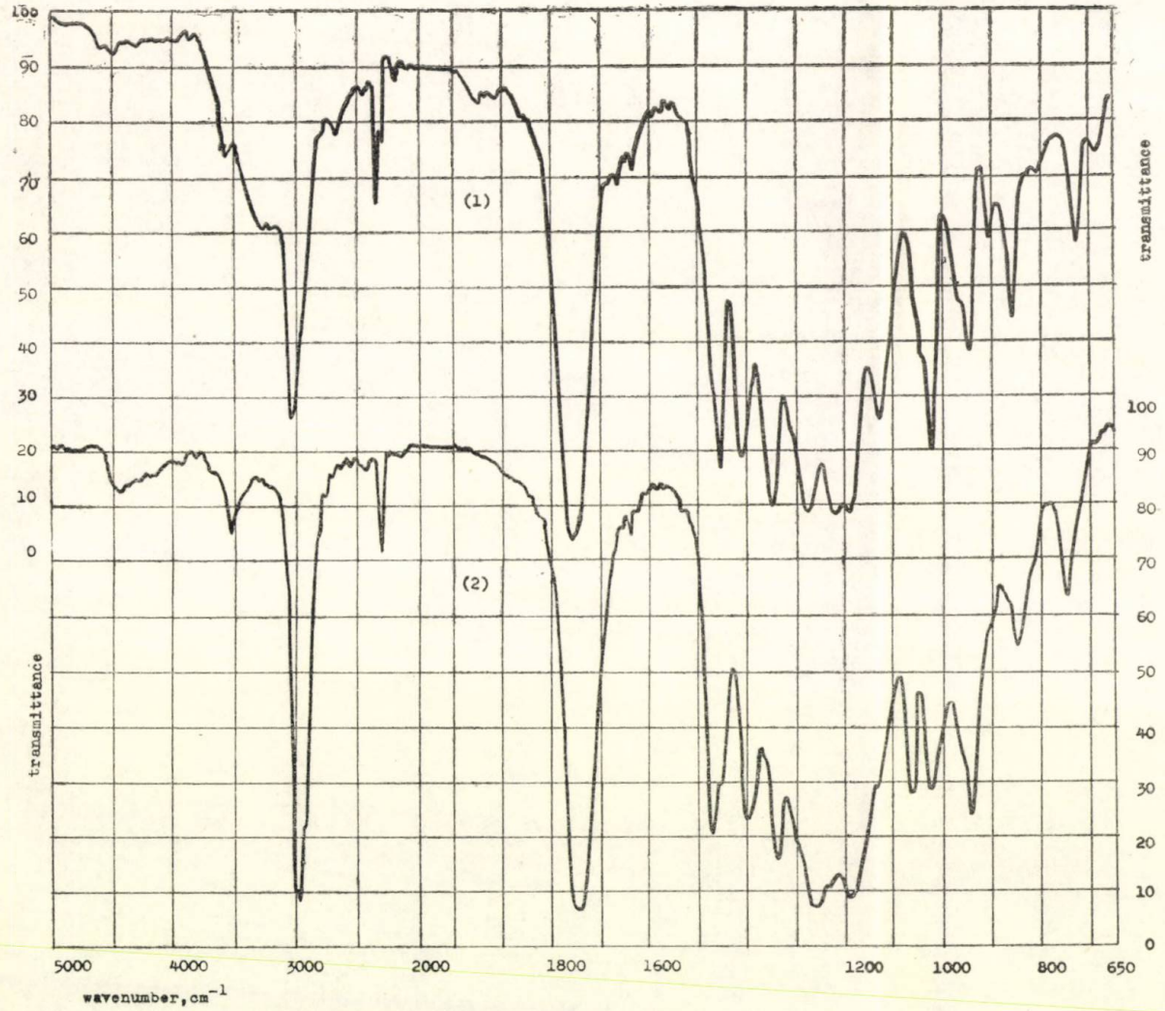

(1)
(2)
transmittance
wavenumber, cm^{-1}
5000
4000
3000
2000
1800
1600
1200
1000
800
650

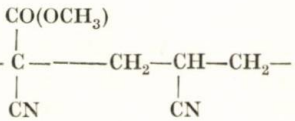
Fig. 1

(1)
(2)
transmittance
5000
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650

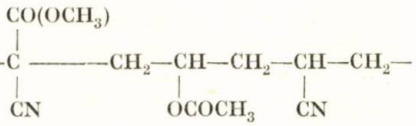
Fig. 2

3. Results and Discussion

Both the copolymers *I* and *II* from Table 1 contain sequences of the type :



and in addition the copolymer *II* contains the sequence :



Inserting the vinyl acetate unit in the copolymer backbone it determines a sensible increase of the relative molecular weight, but a drastic decrease of the saturation degree, the polymer yields being almost the same (Table 1).

Regarding the butyl ester, it was used only in medical purposes, as follows. The substance was used for a first trial to check its adhesive properties on wet living tissues, its haemostatic qualities as well as its local and general tolerability.

The experiments were carried out on 25 white healthy rats, weighing 0.250...0.550 kg. These were anaesthetized with ether, their hair was shaven from the nape to one third of the posterior spine.

After the desinfectation of the skin with iodine, there were made three deep incisions at an equal distance of 1.5 cm, to the muscle layer. The first was left free, the last was sutured by the classical method with a thread, and the one in between, that is the second incision, was sutured with butyl α cyanoacrylate. After the incision, the bleeding wound was dried with sterile compresses, and after the haemostasis, it was immediately covered with a film of butyl α cyanoacrylate. With the help of two surgical clips, the bords of the wound were kept close together for 30...40 sec. During this period of time, butyl α cyanoacrylate polymerized and made a colourless film of polymer on the surface of the wound. When bleeding points appeared on the wound (the blood drop with the polymer, which together had formed a viscous paste slightly adhesive), they were removed and butyl cyanoacrylate was again spread on the wound.

In this way we obtain a linear wound with its bords adherent to each other, covered by a thin film of colourless polymer. The rats were isolated in separated boxes. After waking many of the rats were agitated and tried to tear off their wound with their claws. None of them succeed because the wound was well fused with butyl α cyanoacrylate.

The wounds were checked at 24, 48, 72 hours, and after 7 days. After 48 and 72 hours the free wounds and those with thread exibited an inflammatory aspect, the surrounding tissues were swallowed, slightly congested, and some of them covered with a crust of blood under which there was a purulent serum.

Three of the wounds, sutured with butyl α cyanoacrylate, had a small subcutaneous hematoma ; on four wounds the blood together with the adhesive formed a crust which covered the line of incision. The other wounds had an excellent healing without any inflammatory phenomenon and without any tendency of tearing off. The butyl α cyanoacrylate remained all right showing fissures in the region without wound and with living skin.

After 6 days these wounds were completely closed up, showing only a line of a light red colour. There were found some traces of the polymer film.

The untreated wounds were not closed up and had a granulated tissue.

The sutured wounds, after the removal of the threads, had the tendency to open again and the points of suture showed an inflammatory process. The hystologic examination at 7 days, showed the hystophylic action and the extraordinary capacity of absorption of butyl α cyanoacrylate.

The hystologic examination showed that the healed epidermis was complete, continuous, with slightly thickened portions due to some strips of conjunctive tissue rich in cellular elements, with new vessels which went deep towards the hypodermis, where there were giant cells demonstrating the body reaction to foreign body, but which dissapeared after 20 days from the incision.

4. Conclusions

The preliminary experiments for checking up some properties of butyl α cyanoacrylate showed that :

1° Butyl α cyanoacrylate has excellent adhesive and haemostatic properties upon living tissues. Its polymerization should be done within 20...30 sec, the period necessary for mechanical haemostasis. When the polymerization is complete, the bleeding ceases and the bords of the wound remain well closed to each other. In this way the adhesive together with the blood form a viscous mass which does not allow for adhering of the tissues with one another.

2° To attain such a short time of polymerization (10...20 sec) the wound should be dry ; butyl α cyanoacrylate should be applied in a very thin film (better by spraying), as the excess of liquid slows down the time of polymerization ; the bords of the wound should be kept close together.

The adhesive has a very good local and general acceptability, with a very weak action to foreign body ; it is phagocyted within 20 days — a period long enough to permit the closing up of the wound.

Received, March 15, 1973

Institut of Macromolecular Chemistry „Petru Poni"
and
Institute of Medicine and Pharmacy, Jassy

REFERENCES

1. Tetsch P., Schoettler M., Dtsch. Zahnärztl. Z., **27**, *3*, 181–185 (1972).
2. Collins J. A., Pani C. K., Seidenstein M. M., Brandes G., Leonard F., Surg., **65**, *2*, 256–259 (1969).
3. Collins J. A., James M. P., Levitsky A. S., Bredenburg E. C., Anderson W. R., Leonard F., Hardaway M. R., Surg., **65**, *2*, 260–263 (1969).
4. Bhaskar S. N., Jacoway R. J., Leonard F., Pani C. K., Oral. Surg., **22**, *3*, 394–405 (1966).
5. Benagiano E., Staffolani N., Ann. di Stomat., **19**, *10*, 737–742 (1970).
6. Frisch J., Bhaskar N. S., J. Periodont., **39**, *4*, 190–194 (1968).
7. Lobene R. R., Sharawy M. A., J. Periodont., **39**, *3*, 150–155 (1968).
8. Gores J. R., Oral Surg., **25**, *3*, 303–304 (1968).
9. Nixon G., Hannah H., Brit. Dent. J., **133**, *1*, 14–18 (1972).
10. Bhaskar S. N., Med. et Hyg., *933*, 1489 (1970).
11. Heinz H., Renggli M., Schweiz. Mschr. Zahnheilk., **79**, *8*, 981–991 (1969).
12. Calandriello M., Riv. It. di Stomat., **26**, *6*, 461–474 (1971).
13. Mühlemann H. R., Schweiz. Mschr. Zahnheilk., **20**, *2* (1970).
14. Margetis N., J. Amer. Dent. Ass., **79**, *3*, 640–645 (1969).
15. Ткаченко С. С., Рутки В. В., Вестн. Хир., **103**, *10*, 135—143 (1969).
16. Pugnier V. A., J. Amer. Dent. Ass., **84**, *4*, 829–831 (1972).
17. Rochette A., Actual. Odonto-stomatol., **98**, 175–232 (1972).
18. Leonard F., Kulkarni K. R., Brandes G., Nelson J., Cameron J., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 259–272 (1966).
19. Pani K. C., Gladieux G., Brandes G., Kukarni K. R., Leonard F., Surg., **63**, *3*, 481–489 (1968).
20. Leonard F., Collins J. A., Porter H. J., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1617 (1966).
21. Goodman M., *Syntheses and Properties of Poly(cyanoacrylates)*. The Chemical Society, Manchester, England, 1972, 10–14 April.
22. Simionescu Cr., Negulescu I., unpublished data.

ASUPRA SINTEZEI ŞI POLIMERIZĂRII UNOR ALCHILCIANOACRILAŢI

(Rezumat)

Se studiază sinteza metil- şi butil-α-cianoacrilaţilor precum şi unele exemple de utilizare a lor în domeniul chimiei polimerilor sau în medicină.

Astfel metil-α-cianoacrilatul a fost copolimerizat cu acetat de vinil şi acrilonitril iar butil-α-cianoacrilatul a fost încercat ca agent hemostatic şi sutural în chirurgie, rezultatele obţinute fiind pe deplin satisfăcătoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECȚIA II
CHIMIE

C. Z. 547.269.3

REDUCEREA ACIZILOR *o*-DIANISIDIN-N,N′-BIS(4-NITROFENIL-2-SULFONIC) ȘI *o*-TOLIDIN-N,N′-BIS (4-NITROFENIL-2-SULFONIC) LA ACIZII *o*-DIANISIDIN-N,N′-BIS (4-AMINOBENZEN-2-SULFONIC) ȘI *o*-TOLIDIN-N,N′-BIS (4-AMINOBENZEN-2-SULFONIC)

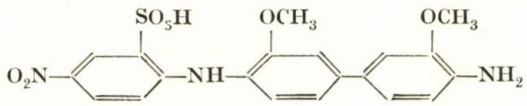
DE

GH. LUPUȘOR și VALERIA GORDUZA

1. Introducere

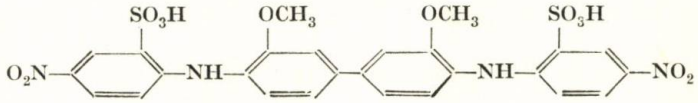
Într-o lucrare anterioară [1] s-a realizat condensarea acidului 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic cu *o*-dianisidina și *o*-tolidina, în raport molar de 1 : 1 și 1 : 2, obținîndu-se produșii :

(I)



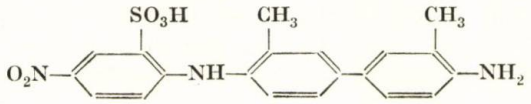
acidul *o*-dianisidin-N(4-nitrofenil-2-sulfonic) ;

(II)



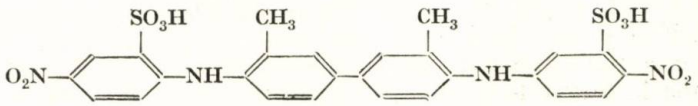
acidul *o*-dianisidin-N,N′-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic) ;

(III)



acidul *o*-tolidin-N(4-nitrofenil-2-sulfonic) ;

(IV)



acidul *o*-tolidin-N,N′-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic).

Produsul (I), acidul *o*-dianisidin-N(4-nitrofenil-2-sulfonic), a fost supus diazotării, iar produsul diazotat s-a cuplat cu diferite componente de cuplare, obţinîndu-se unsprezece coloranţi azoici cu însuşiri tinctoriale interesante [2], [3]. Produsul (I) a fost, de asemenea, utilizat ca substanţă de bază pentru obţinerea unor coloranţi de sulf cu calităţi tinctoriale remarcabile [4].

Compusul (III), acidul *o*-tolidin-N(4-nitrofenil-2-sulfonic), a fost folosit pentru obţinerea unor coloranţi de sulf [4]. Compusul (III) avînd o grupă aminică liberă a servit drept componentă diazotabilă pentru obţinerea a treisprezece coloranţi azoici (lucrare în pregătire pentru publicare).

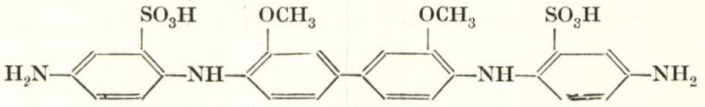
Compusul (II), acidul *o*-dianisidin-N,N′-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic), a servit la obţinerea unor coloranţi de sulf [4], iar produsul (IV) nu a fost încă valorificat.

Compuşii (II) şi (IV) neavînd grupe aminice, nu pot fi utilizaţi pentru obţinerea coloranţilor azoici. În lucrarea de faţă ne-am propus să reducem grupele nitrice aflate în poziţiile *para* ale compuşilor (II) şi (IV) pentru a obţine *para* diaminele respective.

2. Partea teoretică

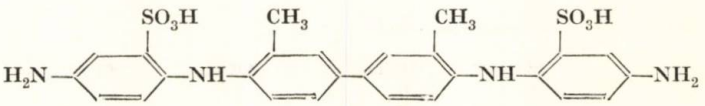
Acizii *o*-dianisidin-N, N′-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic) şi *o*-tolidin-N, N′-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic) necesită condiţii energice de reacţie pentru a fi transformaţi în *para* diamine, respectiv acizii : *o*-dianisidin-N, N′-bis (4-aminobenzen-2-sulfonic) şi *o*-tolidin-N, N′-bis (4-aminobenzen-2-sulfonic), (V) şi (VI) :

(V)



acidul *o*-dianisidin-N,N′-bis(4-aminobenzen-2-sulfonic) ;

(VI)



acidul *o*-tolidin-N,N′-bis(4-aminobenzen-2-sulfonic).

În condiţii de reducere blînde (soluţii de sulfură de Na sau de Zn în mediu alcalin) se pot forma produşii intermediari ai reacţiei de reducere, care în cazul de faţă sînt nedoriţi. În lucrarea de faţă am adoptat o metodă clasică de reducere, şi anume reducerea grupei nitrice cu fier în prezenţă de electrolit. Această metodă asigură reducerea ambelor grupe nitrice la grupe aminice.

Fierul, sub formă de pilitură de fontă, se fierbe cu soluţii apoase de acid clorhidric, trecînd parţial în clorură feroasă ($FeCl_2$.)

Produşii dinitrici (II) şi (IV), care urmează a fi reduşi, se tratează cu o cantitate corespunzătoare de soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, pentru a-i transforma în săruri de sodiu, se adaugă apă, obţinînd o soluţie coloidală, care se introduce peste electrolit, în porţiuni mici, sub agitare şi încălzire.

În continuare se fierbe, subreflux, la temperatura de 100°...105°C. Se controlează prezența electrolitului tratînd cu o soluție de Na_2S aureola incoloră a unei picături din masa de reacție pusă pe hîrtie de filtru. Reducerea se consideră terminată dacă o picătură din masa de reacție pusă pe hîrtie de filtru dă aureolă incoloră. Dacă aureola este slab colorată în galben se continuă încălzirea.

La sfîrșitul reacției de reducere se alcalinizează cu soluție de hidroxid de sodiu (indicator galben briliant) și se filtrează fierbinte pentru a separa oxizii de fier. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric. Amina obținută precipită și se filtrează.

Purificarea produsului de reacție se efectuează reluînd cu apă și acid clorhidric produșii obținuți la reducere, filtrare și spălare cu apă acidulată cu acid clorhidric pînă cînd substanța nu lasă cenușă la combustie.

Produsul dianisidinic (V) are culoare brun închis, iar produsul tolidinic (VI) are nuanță verzui închis. Ambii produși sînt substanțe amorfe. La cald se descompun fără a se topi.

3. Partea experimentală

a) *Acidul o-dianisidin-N,N'-bis(4-aminobenzen-2-sulfonic) (V)*

Într-un balon prevăzut cu agitator și refrigerent ascendent se introduc 100 ml apă, 19,2 g pilitură de fontă, 11 ml HCl (d = 1,19), se fierbe circa 10 min, apoi sub agitare energică se adaugă 30 g (0,048 moli) acid *o*-dianisidin-N,N'-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic), sub formă de sare de sodiu, ca soluție păstoasă obținută prin neutralizare cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu (2,4 g NaOH și 20 ml apă). După fiecare adăugare se produce spumare. Periodic se verifică prezența electrolitului (în aureola unei picături din masa de reacție la adăugare de soluție de sulfură de sodiu (1 : 10) se obține o pată neagră). După 5 ore de încălzire sub reflux și agitare se alcalinizează amestecul de reacție cu o soluție 10 % NaOH, pînă la reacție alcalină la hîrtie galben briliant. Se filtrează fierbinte. Filtratul se acidulează cu HCl, iar produsul separat prin precipitare se filtrează. Precipitatul se reia la cald de mai multe ori cu apă acidulată cu HCl și produsul precipitat se separă prin filtrare. Dacă la arderea substanței nu rămîne cenușă se trece la analiză.

Se obțin 24 g produs, randament 88%.

Analize:		N%
$C_{26}H_{26}N_4O_8S_2$	Calculat	9,56
	Găsit	9,31

b) *Acidul o-tolidin-N,N'-bis(4-aminobenzen-2-sulfonic) (VI)*

Se lucrează în aceleași condiții ca și în cazul precedent. La 100 ml apă se adaugă 25,5 g pilitură de fontă, 13 ml HCl (d = 1,19), se fierbe 10 min și se adaugă, la fierbere, 30 g acid *o*-tolidin-N,N'-bis(4-nitrofenil-2-sulfonic) ampastat cu o soluție alcalină de 4 g NaOH în 20 ml apă. Se verifică prezența electrolitului. După circa 5 ore se neutralizează cu o soluție de 10% NaOH, pînă la reacție alcalină la hîrtie galben briliant. Se filtrează fierbinte și se purifică prin reluări cu apă acidulată cu HCl.

Se obțin 21 g produs, randament 78%.

Analize:		N%
$C_{26}H_{26}N_4O_6S_2$	Calculat	10,09
	Găsit	10,15

4. Concluzii

1. Derivaţii dinitrici (II) şi (IV) nu găsesc utilizare ca atare, dar pot servi pentru obţinerea unor intermediari.

2. S-au stabilit condiţiile de reducere la ambele grupe nitrice ale derivaţilor (II) şi (IV), obţinîndu-se diaminele (V) şi (VI).

3. Reducerea se realizează cu pilitură de fontă în prezenţă de $FeCl_2$; separarea aminelor se face uşor.

Primită la 16 martie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologia substanţelor organice

BIBLIOGRAFIE

1. Lupuşor Gh., Gorduza V., Secure V., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. III, XVII (XXI), *1—2*, s. III, 71 (1971).
2. Lupuşor Gh., Comaniţă E., Gorduza V., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV (XIX) *1—2*, s. III, 79 (1969).
3. Golovcenco I., Lupuşor Gh., Spulber V., Bohosievici N., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Chimie, XIV, 85 (1968).
4. Lupuşor Gh., Ifrim S., Bul. Inst. polit., Iaşi, XIV (XVIII), *1—2*, 259 (1968)

REDUCTION OF THE *o*-DIANISIDINE-N,N′-(4-NITROPHENYL-2-SULFONIC) (II) AND *o*-TOLIDINE-N,N′-BIS(4-NITROPHENYL-2-SULPHONIC) (IV) ACIDS TO *o*-DIANISIDINE-N,N′-BIS(4-AMINOBENZENE-2-SULFONIC) (V) AND *o*-TOLIDINE-N,N′-BIS(4-AMINO-BENZENE-2-SULFONIC) (VI) ACIDS

(Summary)

The acids (II) and (IV), prepared by the authors in a previous work, were submitted to reduction to yield the products (V) and (VI). The obtained results and the conditions under which the reduction was performed are reported.

The reduction of the acids (III) and (IV) was accomplished by using iron filings and aqueous hydrogen chloride, at 100°...105°C, during 5 hours. The separation of the products (V) and (VI) was carried out by acidifying and filtering off the resulting precipitate.

The products (V) and (VI) may be converted into bis-diazo compounds and coupled with different coupling components to obtain new azo dye types.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D. K. 547.495.2

SUBSTITUIERTE HARNSTOFFE AUS 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOL ERHALTEN

VON

EUGENIA COMANIŢĂ, MARIA TUTOVEANU und ANCA KASPER

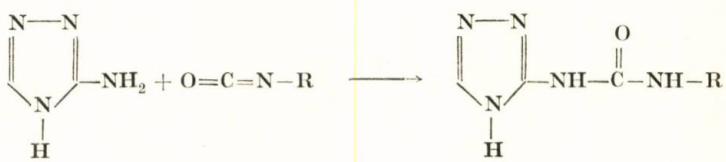
1. Einführung

Die N,N′-Dialkyl-N′-aryl-substituierten Harnstoffderivate sind als systemische Herbizide mit Residualeffekt bekannt und finden bensonders als Bodensterilisatoren [1]...[5] Anwendung.

In den hier berichteten Versuchen wurde die Synthese disubstituierter Harnstoffe aus 3-Amino-1, 2, 4-triazol verfolgt. Selbst dieser Stoff besitzt eine totale herbizide Wirkung [6], oder in kleinen Mengen verwendet, kann er auch als Wachstum-stimulator benützt werden. Es wurde angenommen, daß durch die Einführung der Harnstoffgruppe in den Triazolkern eine Verstärkung der biologischen Eigenschaften erfolgt, als diese getrennt bei den zwei Klassen von Produkten vorhanden sind.

2. Ergebnisse und Diskussionen

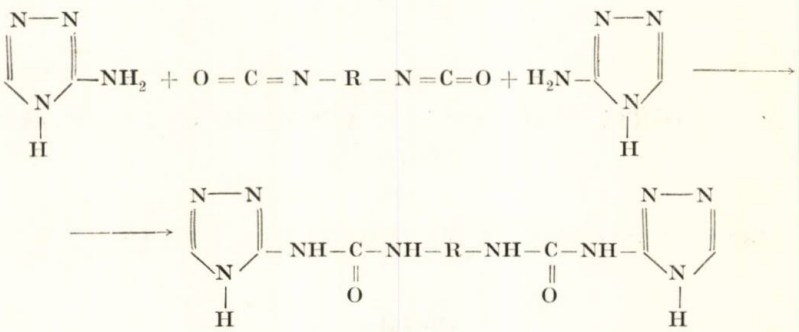
Den durchgeführten Synthesen liegt die Herstellung der Harnstoffderivate aus Aminen und Isocyanaten zu Grunde. Durch die Anwendung dieser Reaktion bei 3-Amino-1,2,4-triazol wurden Additionsprodukte vom Harnstofftyp erhalten, deren Struktur je nach dem im Isocyanat enthaltenen Radikal verschieden ist :



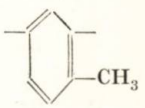
R : C_6H_5- (I)
p-Cl$-C_6H_4-$ (II)
$C_{10}H_7-$ (III)

Es wurden Phenyl-, *p*-Cl-Phenyl- und α-Naphtylisocyanate verwendet, die zu N′-Aryl-substituierten-N-(triazolyl-3)-harnstoffen führten.

Durch eine ähnliche Synthese wurden auch die Diharnstoffverbindungen hergestellt, durch Addition von zwei Molekülen 3-Aminotriazol an Hexamethylen- und 2, 4-Toluylendiisocyanate :



R : $-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-$ (IV)

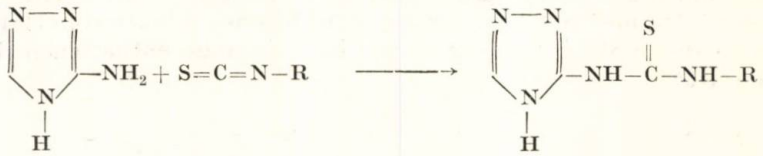


(V)

Beide Arten von Stoffen entstehen bei der Hinzugabe von Isocyanaten zu den teilweise in Benzol oder wasserfreiem DMS gelöstem Aminotriazol. Letzteres Lösungsmittel beeinflußt günstig die Erhaltung der Diharnstoffe, die sich unter diesen Bedingungen in einem homogenen Medium bilden.

Das 3-Aminotriazol haben wir auch mit den Isothiocyanaten reagieren lassen, um Thioharnstoffe herzustellen.

Durch Addition an Methyl-, Allyl-, Phenyl- und *p*-Tolyl-isothiocyanate wurden N′-substituierte N-(Triazolyl-3)-thioharnstoffe erhalten :



R : CH_3- (VI)
$CH_2=CH-CH_2-$ (VII)
C_6H_5- (VIII)
$p\text{-}CH_3-C_6H_4-$ (IX)

Dank der niedrigeren Reaktivität der Isothiocyanate konnte die Reaktion in Äthylalkohol Medium durchgeführt werden, woraus sie sich im kristallinem Zustand ausscheiden. Ganz gleich ob man mit den reagierenden

Stoffen im äquimolekularen Verhältnis oder, mit doppeltem Überschuß von Isothiocyanat arbeitet, scheidet sich derselbe substituierte Stoff mit einer einzigen Thioharnstoffgruppe ab. Blockiert man die primäre Aminogruppe durch Acylierung, so findet die Reaktion mit dem Isothiocyanat nicht mehr statt.

Den Erwartungen gemäß erscheinen in den IR-Spektren der N-Triazolyl-harnstoffe bei 1 720 cm^{-1} die amidische C=O Bande und die Valenzschwingungen der NH-Bindungen (bei 3 280, 3 360 und 3 440 cm^{-1}), die charakteristisch für diese Strukturen sind.

3. Beschreibung der Versuche

Nur die Herstellung eines einzigen Produktes der Harnstoffserie, Diharnstoff- und Thioharnstoffserie wird gegeben. Die übrigen Verbindungen und deren Eigenschaften sind in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Laufende Nummer	Produkt	Schmelzpunkt °C	Rekristallisierungs Lösungsmittel	Ausbeute %	Analysen N %	
					Berechnet	Erhalten
I	N-(Triazolyl-3)-N'-phenyl-harnstoff	160	Benzol	93	34,48	34,52
II	N-(Triazolyl-3)-N'-(*p*-Cl-phenyl)-harnstoff	300	Benzol	75	29,47	29,27
III	N-(Triazolyl-3)-N' α-naphtyl-harnstoff	302	Benzol	71	27,66	27,97
IV	1,6-Bis-(triazolyl--3-ureido)-hexan	171	Äthyl-alkohol	93	41,66	41,85
V	2,4-Bis-(triazolyl--3-ureido)-toluen	176	Äthyl-alkohol	75	40,93	40,71
VI	N-(Triazolyl-3)-N' methyl-thioharnstoff	167	Äthyl-alkohol	88	44,5	44,8
VII	N-(Triazolyl-3)-N' allyl-thioharnstoff	113	Benzol	70	38,25	38,48
VIII	N-(Triazolyl-3)-N'-phenyl-thioharnstoff	210	Äthyl-alkohol	80	31,96	32,08
IX	N-(Triazolyl-3)-N'-(*p*-tolyl)-thioharnstoff	212	Äthyl-alkohol und Wasser	74	30,04	30,34

a) *N-(Triazolyl-3)-N'-phenyl-harnstoff*

Eine Suspension von 2 g Aminotriazol in 70 ml wasserfreiem Benzol wird bei Erwärmung mit 2,7 g Phenylisocyanat behandelt. Nach kurzer Zeit löst sich das Amin auf und nach etwa 30 Min. beginnt die Ausscheidung des Harnssoffderivates. $\eta = 95\%$, Schmelzpunkt 160°C.

b) *1,6-Bis-(triazolyl-3-ureido)-hexan*

2 g Aminotriazol, in 20 ml DMS gelöst, behandelt man mit Hexamethylendiisocyanat und es wird zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Ein Teil des Produktes sondert sich ohne Erwärmung ab und der Rest durch Fällung mit Wasser. $\eta = 93\%$, Schmelzpunkt 171°C.

c) *N-(Triazolyl-3)-N'-phenyl-thioharnstoff*

Zu 2 g Aminotriazol in 25 ml Äthylalkohol gibt man 3,06 g Phenylisocyanat hinzu und erwärmt eine halbe Stunde am Wasserbad. Bei Abkühlung sondert sich der substituierte Thioharnstoff ab. $\eta = 84\%$, Schmelzpunkt 210°C.

Eingegangen am 23. Mai 1973

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Organische und
Makromolekulare Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Weed B. M., U. S. Pat., 3 022 150, Febr. 20 1962; Chem. Abstr., **56**, 15 869 (1962).
2. Coggins C., Crafts A., Weeds, **7**, 349–358 (1959); Chem. Abstr., **54**, 3 830 g (1960).
3. Ahreus J., Stoddard E., Conn. Agr. Expt. Sta. New Haven, Circ. No. 222, 1–5 (1962); Chem. Abstr., **58**, 4 982 c (1963).
4. Franz R., Applegath F., Morris F., Baiocchi F., Breed L., J. Org. Chem., **27**, 4 341–4 346 (1962).
5. Michiels A., Dustin A., Chim. et Ind. (Paris), **78**, 500–504 (1957).
6. Thompson D., Allen W., U. S. Pat., 2 764 594, Sept. 25 , 1956; Chem. Abstr., **51**, 4 440 (1957).

UREI SUBSTITUITE OBŢINUTE DIN 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOL

(Rezumat)

Reacţia 3-amino-s-triazolului cu izocianaţi în benzen anhidru conduce la urei N-triazolil-N'-aril-substituite. Analog decurge reacţia cu diizocianaţi, din care se obţin derivaţi de uree bis-triazolici. S-a efectuat şi adiţia 3-amino-triazolului la izotiocianaţi, cînd au rezultat tiourei N,N'-disubstituite.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

D.C. 547.678.2 : 668.8

SYNTHESIS OF BIS (3′-AMINO-4′-OXYPHENIL) - ACENAPHTHENOL BIS-AZO DYES

BY

TATIANA LIXANDRU, MARIANA PĂSTRĂVANU and MARIA DUMITRIU

1. Introduction

Due to its numerous possibilities of reacting, the great variety of the products which may be obtained and used in different purposes, acenaphthenequinone is a particular interesting compound.

As it has already been shown in literature, the compounds having free amino and phenolic groups cannot be directly obtained by reactions between acenaphthenequinone and aminophenols. Thus, acenaphthenequinone reacts with *o*-aminophenol to yield N-oxyacenaphthophenoxazine [1] whereas the reaction with *p*-aminophenol results in di-*p*-oxyphenylaminoacenaphthenone [2].

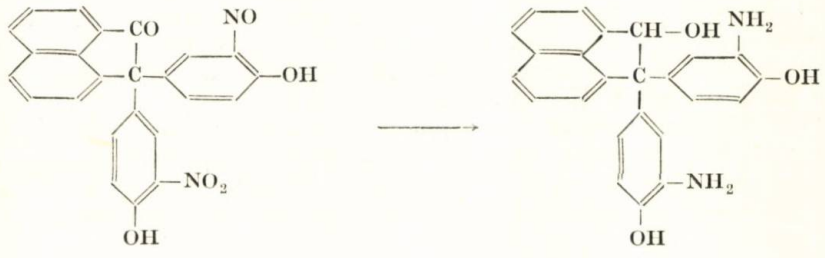
The authors assumed that the reduction of nitrophenylacenaphthenones [3] might lead to derivatives, containing free amino groups which could be subsequently used for preparing certain dyes.

The present works is concerned with the study on reduction of bis (3′-nitro-4′-oxyphenyl)-acenaphthenone and the further conversion of the obtained amine into azo dyes.

2. Theoretical Results

The reduction reaction was carried out using nascent hydrogen in acid medium ; the reduction of the carbonyl group took also place, simultaneously with the reduction of the nitric groups.

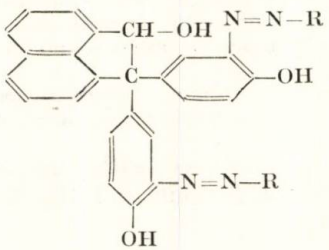
This is in good agreement with data reported in literature reffering to the reduction of diphenylacenaphthenones and bis-(dialkylaminophenyl)-acenaphthenones [5]:



The structure of the new product was proved by means of chemical and spectral analysis. The infrared (IR) spectrum was determined in KBr pellet, on UR-20 spectrophotometer. No characteristic bands of the carbonyl and the nitric groups are to be found in the recorded spectrum ; instead, the caracteristic bands of the amino group ($\nu_{NH_2\ unsym} = 3\ 440$ cm^{-1} and $\nu_{NH_2\ sym} = 3\ 350$ cm^{-1}, ν_{C-N} primary amine at 1 280 cm^{-1}) are present. The absorption band of the secondary alcoholic group superimposed on that of the phenol group can be observed at 3 570 cm^{-1}, while the absorption band for C —OH bond in secondary alcohols appears at 1 000 cm^{-1}.

The synthetised diamine was then diazotized and converted into bis-azo dyes by coupling with different compounds, most of them beeing choosen in such a way as to contain in molecule sulphonic groups, to permit the solubilization of the obtained dye in water.

As it has already been pointed out in literature, acenaphthenequinone is a fundamental substance for obtaining the dyes, most of the reported studies dealing with synthesis of indigoide colours [6], [9] and thioindigo dyes [10], [11]. In only one paper [12] the preparation of azo dyes was mentioned, but in these compounds the azo groups were directly attached to acenaphthenequinonic ring. The structure of the dyes we have synthetised is assumed to be represented by the general formula :



where :

R = β - naphthol,
Naphthionic acid (1-aminonaphthalin-4-sulphonic acid),
Gamma acid (2-amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulphonic acid).
H acid (1-amino-8-naphthol-3,6-disulphonic acid),
Chicago acid (1-amino-8-naphthol-2,4-disulphonic acid),
Carbonil I acid (N, N′-bis-(5-hydroxy-7-sulphonaphthyl-2) uree acid.

By chemical and spectral analysis the assumed structure was proved to be valid. Thus, the IR spectrum of the dye containing gamma acid, as coupling component, exhibits the characteristic bands of the phenolic and secondary alcoholic groups, primary amino groups (from the gamma acid), as well as those of the SO_3H group, $\nu_{SO_2\ sym} = 1\ 040$ cm^{-1}.

The obtained dyes are amorphous substances ; they decompose by warming, without melting. They were purified by repeated resolutions in water and precipitations with hydrogen chloride. The dyeings were carried out on different materials : cotton, natural silk, wool and polyamidic fibres,

different shadows being thus obtained according to the coupling component nature. During dyeing the behaviour of the dyes used was similar to that of the direct ones.

3. Experimental

a) *Reduction of bis-(3'-nitro-4'-oxyphenyl)acenaphthenone*

Bis-(3'-nitro-4'-oxyphenyl)acenaphthenone (2 g) was dissolved in warm ethylic alcohol (20 ml), then zinc (12 g) was added under stirring and concentrated hydrochloric acid (30 ml) was dropped. Heating was continued, on the water bath, for 15...20 min. The orange-red amine separated even with heat; after cooling it was filtered off. The product is soluble in methylic and ethylic alcohols, being insoluble in ether, chloroform, acetone, carbon tetrachloride, benzene, toluene. The pure product was obtained by repeated recrystallizations from alcohol — water. It did not melt up to 350°C.

Analysis:

		C%	H%	N%
$C_{21}H_{20}O_3N_2.4H_2O$	Calculated	63.15	4.60	6.16
$M = 454$	Found	63.70	4.98	6.80
		63.48	4.91	6.75

Crystallizing solvent (H_2O) = 11.45%.

b) *Diazotization of bis-(3'-amino-4'-oxyphenyl)acenaphthenol*

Concentrated hydrochloric acid (5 ml) was added to suspension of amine (2 g) in water (30 ml). The mixture was cooled to 0°...5°C and sodium nitrite (3 g) was added, as 30% aqueous solution, under stirring.

c) *Coupling reaction of diazonium salt of bis-(3'-amino-4'-oxyphenyl)acenaphthenol*

The diazonium salt solution, obtained as described above (Product b), was added under stirring to following alkaline solutions:

1. Naphthol (6 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (9 g).
2. Naphthionic acid (7 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (10 g).
3. Gamma acid (7 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (10 g).
4. H acid (7 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (10 g).
5. Chicago acid (7 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (10 g).
6. Carbonil I acid (20 g) dissolved in water (50 ml) — sodium carbonate (10 g).

The dye was precipitated by adding hydrochloric acid.

The dyes were purified by repeated resolutions in water or alcalized water, followed by precipitations with hydrochloric acid and washing to neutral reaction.

The dyeing tests carried out on cotton, natural silk, wool and polyamidic fibres confirmed that the dyes investigated exhibit fairly good lightfastness and washfastness properties.

Table 1

No.	Amine	Coupling component	Empirical formula of the dye	Mol weight	C %		H %	
					Calc.	Found	Calc.	Found
1	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphthenol	β-Naphthol	$C_{44}H_{30}N_4O_5$	694	76.08	76.03 75.98	4.32	4.60 4.20
2	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphthenol	Naphthionic acid	$C_{44}H_{32}N_6O_9S_2$	852	61.97	61.71 61.75	3.75	3.63 3.79
3	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphtenol	Gamma acid	$C_{44}H_{32}N_6O_{11}S_2$	884	59.72	59.76 59.49	3.62	3.45 3.61
4	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphtenol	H acid	$C_{44}H_{32}O_{17}N_6S_4$	1 044	50.57	50.29 50.40	3.06	4.07 3.89
5	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphtenol	Chicago acid	$C_{44}H_{32}O_{17}N_6S_4$	1 044	50.57	50.41 50.66	3.06	3.92 4.20
6	Bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl) acenaphtenol	Carbonil I acid	$C_{44}H_{46}O_{21}N_8S_4$	1 414	56.01	56.08 56.34	3.24	3.56 3.82

4. Conclusions

In the present paper the possibility of using acenaphthenequinone in order to obtain azo dyes in presented.

1. By reduction of bis- (3′-nitro-4′-oxyphenyl)acenaphthenequinone, a symmetric diamine, bis-(3′-amino-4′-oxyphenyl)acenaphthenol was obtained.

2. The synthetised diamine was diazotized and coupled then with different components.

3. Six new bis-azo dyes were obtained.

Received, March 5, 1973

Polytechnic Institute, Jassy,
Dept. of Organic and Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Sircar A. C., Chowdhuri D. C., J. Indian Chem. Soc., **13**, 709 (1936); Cf. Chem. Zentr. II, 1570 (1937).
2. Matei I., Lixandru T., Comaniţă E., Bul. Inst. polit. Iaşi, **VI(X)**, *1–2*, 171 (1960).
3. Matei I., Cocea E., Ber. dtsch. chem. Ges., **77**, 714 (1945).
4. Theilheinar W., *Synthetic Methods of Organic Chemistry*. Vol. **II**, 1949, 228.
5. Matei I., Bogdan E., Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 2296 (1938).
6. Matei I., Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 1623 (1932).

7. Grob A., Ber. dtsch. chem. Ges, **41**, 3331 (1908).
8. Bezdzik A., Friedlaender P., Monatsh., **29**, 386 (1908).
9. Каришин А. П., Кустал Д. М., Ж. общ. хим., **32**, 3142 (1962).
10. Каришин А. П., Кустал Д. М., Укр. хим. ж., **22**, 229 (1956).
11. Marschalk Ch., J. prakt. chem., **88**, 246 (1913).
12. Guha S.K., Simka A.K., J. Indian Chem. Soc., **34**, 771(1957).
13. Matei I., Vasiliu S., Păstrăvanu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XII(XVI)**, *3—4*, 187 (1966).

SINTEZA BIS - (3′ - AMINO - 4′ - OXIFENIL) - ACENAFTENOLULUI

Coloranţi bisazoici

(Rezumat)

Se studiază obţinerea 3′-amino-4′-oxifenil-acenaftenolului, prin reducerea 3′-nitro-4′-oxifenilacenaftenonei.

Diamina sintetizată a fost diazotată şi cuplată cu β-naftol, acid naftionic, acid gama, acid H, acid chicago, acid carbonil I, obţinîndu-se astfel 6 noi coloranţi bisazoici.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.Z. 576.15.04

INFLUENŢA UNOR DERIVAŢI SULFONAMIDATI AI ACIZILOR CLOR-FENOXIPROPIONICI ŞI CLOR-FENOXIACETICI ASUPRA ACTIVITĂŢII UNOR ENZIME VEGETALE*)

DE

V. ARTENIE, LUMINIŢA JERCA şi GH. BOTEZ

1. Introducere

De mai mult de 30 de ani problemele stimulatorilor de creştere reţin atenţia cercetătorilor din domeniul chimiei, biologiei şi agriculturii. Interesul pentru aceste cercetări creşte cu fiecare an.

Studiul intens al compuşilor cu efect fiziologic asupra creşterii plantelor a început după descoperirea acţiunii erbicide şi stimulatoare a acidului 2,4-diclor-fenoxiacetic (2,4-D), în anul 1942 [1].

În prezent se cunosc numeroase substanţe, derivaţi ai acizilor halogen-ariloxialchil-carboxilici, care se folosesc cu eficienţă remarcabilă ca stimulatori de creştere [2], [3]. Acţiunea fiziologică a compuşilor din această clasă este determinată de prezenţa clorului în nucleul aromatic [4]. S-a constatat, de asemenea, existenţa unei acţiuni stimulatoare şi la unii derivaţi ai acidului fenoxiacetic, care conţin o grupă sulfonamidică în acelaşi nucleu [5].

Stimulatorii de creştere îşi manifestă acţiunea lor fiziologică asupra plantelor, influenţînd enzimele care catalizează procesele biochimice în celula vegetală.

În prezenta lucrare s-a cercetat influenţa unor derivaţi sulfonamidaţi ai acizilor clor-fenoxipropionici şi clor-fenoxiacetici asupra activităţii catalazei (EC 1.11.1.6), fosforilazei (EC 2.4.1.1) şi β-amilazei (EC 3.2.1.2).

2. Material şi metodă de cercetare

S-au supus experimentării 13 derivaţi sulfonamidaţi ai acizilor clor-fenoxipropionici şi clor-fenoxiacetici, sintetizaţi în laboratorul de Tehnologia produselor farmaceutice de la facultatea de Chimie industrială a Institutului politehnic din Iaşi [5]...[7]. Formula brută şi denumirea chimică a acestor derivaţi, sub formă de săruri de sodiu, sînt indicate în tabelul 1.

---

*) Prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, 26—30 octombrie 1971.

Tabelul 1

Formula brută şi denumirea chimică a compuşilor experimentaţi

Nr. crt.	Formula brută	Denumirea chimică
1	$C_9H_{10}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-4-sulfon-amido-fenoxipropionic
2	$C_9H_{10}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 3-clor-4-sulfon-amido-fenoxipropionic
3	$C_9H_{10}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 4-clor-2-sulfon-amido-fenoxipropionic
4	$C_9H_8O_5NSCl_2Na$	Sarea de sodiu a acidului 2,4-diclor-6-sulfonamido-fenoxipropionic
5	$C_{10}H_{11}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-4-metil-6-sulfonamido-fenoxi-propionic
6	$C_{10}H_{11}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-5-metil-4-sulfonamido-fenoxi-propionic
7	$C_8H_7O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-4-sulfonamido-fenoxipropionic
8	$C_8H_7O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 3-clor-4-sulfonamido-fenoxiacetic
9	$C_8H_7O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic
10	$C_{15}H_{14}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 3-clor-4-(4-metil-fenilsulfonamido)--afenoxiacetic
11	$C_{14}H_{10}O_5NSCl_2Na$	Sarea de sodiu a acidului 4-clor-2-(4-clor-fenilsulfonamido)--fenoxiacetic
12	$C_9H_9O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-5-metil-4-sulfonamido-fenoxi-acetic
13	$C_{12}H_{15}O_5NSClNa$	Sarea de sodiu a acidului 2-clor-4-dietil-sulfonamido-fenoxiacetic
14	$C_8H_5O_3Cl_2Na$	Sarea de sodiu a acidului 2,4-diclor-fenoxiacetic
15	$C_8H_8O_3$	Acdul fenoxiacetic
16	$C_{12}H_9O_3$	Acidul β-naftoxiacetic

Pentru comparaţie s-a studiat şi acţiunea a trei substanţe clasice, notate în tabel cu numerele 14, 15 şi 16.

Numerele cu care sînt numerotate substanţele în tabel vor fi folosite mai departe în locul denumirii lor chimice. Influenţa fiecărui compus asupra activităţii catalizei, fosforilazei şi β-amilazei a fost cercetată la trei concentraţii şi anume : 10^{-2}, 10^{-4} şi 10^{-6} M.

Experienţele s-au efectuat *in vitro* cu preparate enzimatice nepurificate. Catalaza s-a extras din cariopsele de porumb *Zea mays* L., HD-120, cu soluţie de fosfat disodic 0,1 M, în raportul 1:5 (greutate: volum). Activitatea catalazei s-a determinat prin dozarea iodometrică a cantităţii de apă oxigenată rămasă nedescompusă după întreruperea acţiunii enzimei [8]. Fosforilaza s-a obţinut din seminţele de mazăre *Pisum sativum*, prin extracţia materialului măcinat cu apă distilată, în proporţia greutate: volum de 1:2. Activitatea fosforilazei s-a determinat după [9], dozîndu-se acidul fosforic neesterificat cu ajutorul metodei Bell şi Doisy, modificată de Briggs [9]. Citirea extincţiei probelor s-a efectuat la fotoelectrocolorimetrul FEK-M. β-Amilaza a fost extrasă din cariopsele de porumb HD-120. Extracţia s-a realizat cu soluţie de NaCl 6% în soluţie de cisteină M/1 000. Activitatea β-amilazei s-a determinat după metoda Noelting-Bernfeld [10].

Pentru fiecare enzimă s-a constituit cîte o probă martor, în care nu s-au adăugat substanțele indicate în tabelul 1. Rezultatele privind influența celor 16 compuși asupra activității catalazei, fosforilazei și β-amilazei reprezintă media a trei determinări și sînt exprimate în procente față de proba martor, care a fost luată drept 100%.

3. Rezultatele obținute și discuția lor

Cercetările efectuate arată că cei 13 derivați sulfonamidați ai acizilor clor-fenoxipropionici și clor-fenoxiacetici experimentați, ca și substanțele luate pentru comparație, influențează *in vitro* activitatea catalazei, fosforilazei și β-amilazei.

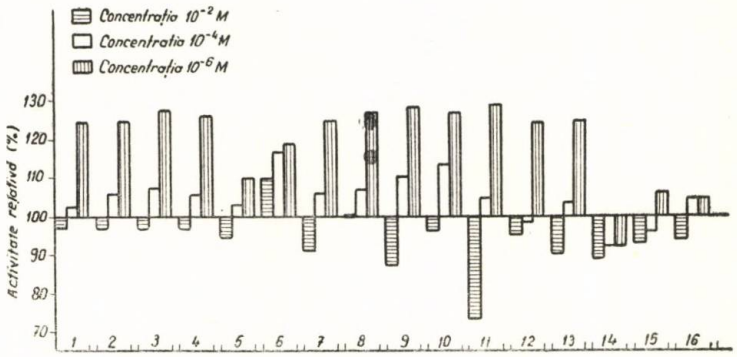


Fig. 1. — Influența derivaților sulfonamidați (1...13) și a celor trei substanțe clasice (14...16) asupra activității catalazei din porumb.

Influența acestor derivați asupra activității catalazei din porumb este redată în fig. 1. Din această figură se observă că la concentrația 10^{-2} M substanțele 1...16 au un efect de inhibare a activității catalazei, neglijabil pentru majoritatea dintre ele, fiind mai pronunțat doar în cazul substanțelor 9 și 11, care conțin clorul în poziția *para* față de gruparea metoxi-carboxilică. La concentrația 10^{-4} M substanțele 1...10, 13 și 16 exercită un ușor efect de stimulare a activității catalazei. Compușii 11, 12 și 14, 15 sînt slabi inhibitori ai activității catalazei. La concentrația 10^{-6} M substanțele 1...13 manifestă un efect stimulator de aproximativ 25% asupra activității catalazei, în comparație cu 2,4-D, care păstrează un caracter inhibitor sau cu substanțele 15 și 16 care au o foarte slabă acțiune stimulatoare.

În fig. 2 sînt prezentate datele referitoare la acțiunea substanțelor cercetate asupra activității fosforilazei din mazăre. Din analiza acestor date se pot face următoarele constatări. Substanțele 2 și 3 practic nu influențează activitatea fosforilazei. Substanțele 4 și 8 stimulează activitatea fosforilazei la toate cele trei concentrații, efectul de stimulare fiind mai mare, în

jur de 15%, la concentrația 10^{-2} M. Activitatea fosforilazei este stimulată, de asemenea, la toate concentrațiile și de substanțele 1 și 12. Însă în cazul acestor două substanțe, care au o structură relativ asemănătoare, activarea fosforilazei este mai pronunțată la concentrația 10^{-4} M (31% și respectiv 46%) și mai ales pentru concentrația 10^{-6} M, cînd atinge valoarea de 37% și corespunzător 50%. Substanțele 5...7, 9...11, 13...16 inhibă activitatea fosforilazei, mai puternic la concentrația de 10^{-2} M și mai slab sau produc chiar o

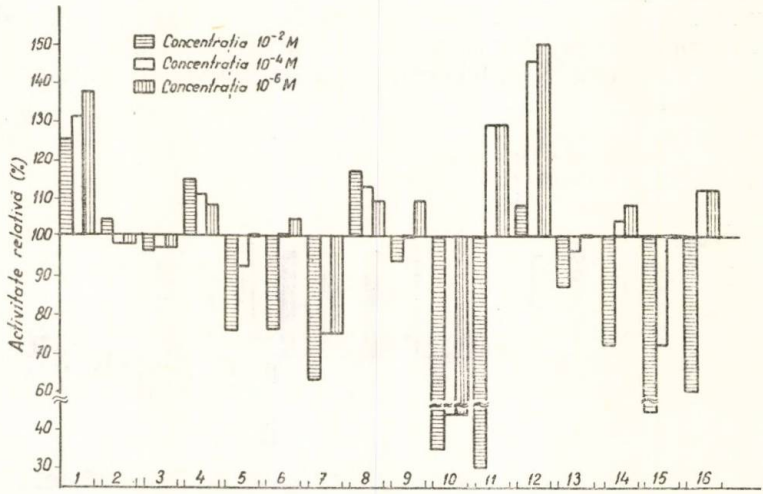


Fig. 2. — Influența substanțelor 1...16 asupra activității fosforilazei din mazăre.

stimulare la concentrațiile mai mici. La concentrația de 10^{-2} M efectul inhibitor, care atinge 70% și 65% în cazul substanțelor 11 și respectiv 10, este cuprins între 25% și 60% pentru celelalte substanțe inhibitoare. Substanțele 7 și 10 își păstrează un efect inhibitor pronunțat (25% și 55%) și la concentrațiile de 10^{-4} și 10^{-6} M. Cu excepția substanței 11, care devine activator al fosforilazei, la concentrațiile de 10^{-4} și 10^{-6} M, toți ceilalți derivați sulfonamidați au un efect neglijabil asupra activității acestei enzime. Dacă substanța 15 își mai păstrează efectul inhibitor la concentrația de 10^{-4} M, la concentrația de 10^{-6} M nu mai manifestă nici o acțiune asupra fosforilazei, iar substanțele 14 și 16 exercită o ușoară influență stimulatoare la aceste concentrații.

Acțiunea derivaților sulfonamidați și a celor trei substanțe clasice asupra activității β-amilazei din porumb este reprezentată în fig. 3. Se observă că substanțele amintite au un efect mult mai slab asupra activității β-amilazei decît asupra celorlalte două enzime vegetale. Toate substanțele produc la concentrația de 10^{-2} M o inhibiție, practic neînsemnată, a activității β-amilazei, iar la concentrația de 10^{-4} M o stimulare foarte slabă a enzimei.

La concentrația de 10^{-6} M, în afară de 2,4-D, celelalte substanțe au un efect de stimulare a activității β-amilazei, acest efect fiind mai pronunțat pentru substanțele 11, 6, 5 și 13.

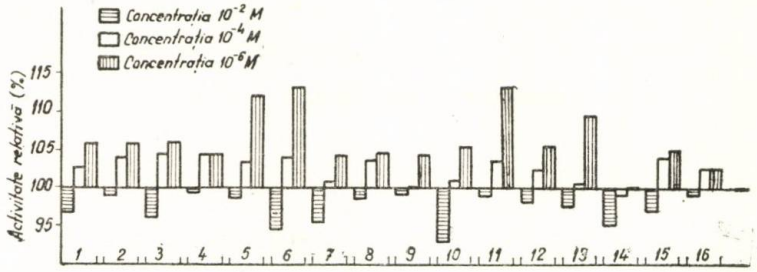


Fig. 3. — Influența substanțelor 1...16 asupra activității β-amilazei din porumb.

4. Concluzii

Rezultatele cercetărilor întreprinse arată că derivații sulfonamidați ai acizilor clor-fenoxipropionici și clor-fenoxiacetici, de asemenea, acizii 2,4-D, fenoxiacetic și β-naftoxiacetic, influențează diferit *in vitro* activitatea catalazei și β-amilazei din porumb și fosforilazei din mazăre. Astfel :

1. Toți derivații sulfonamidați ai acizilor clor-fenoxipropionici și clor-fenoxiacetici, la concentrația de 10^{-6} M, produc o creștere a activității catalazei din porumb, în comparație cu 2,4-D care are un slab efect inhibitor asupra acestei enzime.

2. Activitatea fosforilazei din mazăre sau nu este influențată sau este stimulată de unele din substanțele cercetate și inhibată de celelalte, la concentrațiile de 10^{-2}, 10^{-4} și 10^{-7} M.

3. Influența noilor derivați sulfonamidați ai acizilor clor-fenoxipropionici și clor-fenoxiacetici, precum și a substanțelor clasice luate în studiu, asupra activității β-amilazei din porumb, este mult mai redusă. Numai patru, din derivații sulfonamidați (5, 6, 11 și 13), la concentrația de 10^{-6} M, exercită o ușoară activare a β-amilazei. Celelalte substanțe au un efect neînsemnat asupra activității β-amilazei.

Primită la 16 iunie 1972

Uuiversitatea „Al. I. Cuza", Iași,
Laboratorul de chimie biologică
și
Institutul politehnic, Iași,
Laboratorul de tehnologia produselor farmaceutice

BIBLIOGRAFIE

1. Zimmerman P. W., Hitchcock A. E., Contr. Boyce Thompson Inst., **12**, 321 (1942).
2. Julia M., Baillarge M., Bull. Soc. Chem., 427 (1954).

3. Julia M., Bull. Soc. Chem., 1363 (1956).
4. Weintraub R. L., Brown J. W., Thorne J. A., J. Agr. Food Chem., **2**, 996 (1954).
5. Botez Gh., Chem. Abstr., **57**, 14984 (1962).
6. Botez Gh., Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XV (XIX)**, *1—2*, 124 (1969).
7. Botez Gh., Oniscu C., Merică E., Gorea C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIII (XVII)**, *3—4* (1967).
8. Georgescu P., Păunescu E., *Metode biochimice de diagnostic şi cercetare.* Ed. med., Buc., 1960.
9. Artenie V., *Lucrări practice de chimie biologică.* Centrul de multiplicare al Universităţii „Al. I. Cuza", Iaşi, 1970.
10. Dumitru I. F., *Lucrări practice de biochimie.* EDP, Buc., 1967.

L'INFLUENCE DE QUELQUES DÉRIVÉS SULFONAMIDÉS DES ACIDES CHLOR-PHÉNOXYPROPIONIQUES ET CHLOR-PHÉNOXYACÉTIQUES SUR L'ACTIVITÉ DE QUELQUES ENZIMES VÉGÉTALES

(Résumé)

On a étudié, *in vitro*, l'influence de treize dérivés sulfonamidés des acides chlor-phénoxy-propioniques et chlor-phénoxyacétiques, par rapport à celle des acides 2,4-D, phénoxyacétique et β-naphtoxyacétique, sur l'activité de la cathalase (EC 1.11.1.6), β-amilase (EC 3.2.1.2) du maïs et de la phosphorilase (EC 2.4.1.1) des petits pois.

À une concentration de 10^{-6} M, tous les dérivés sulfonamidés possèdent un effet d'activation de la cathalase du maïs par rapport à l'acide 2,4-D, qui exerce une faible influence d'inhibation sur cette enzime.

La majorité des substances ètudiées agissent sur l'activité de la phosphorilase des petits pois, en la stimulant aux petites concentrations et en l'inhibant aux grandes concentrations.

L'effet de ces substances sur l'activité de la β-amilase du maïs est négligeable.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C. Z. 668. 8

PREPARAREA UNOR COLORANŢI MONOAZOICI CU GRUPE ALDEHIDICE CA AUXOCROMI (III)

DE

SAVEL IFRIM

1. Introducere

Coloranţii azoici se prepară foarte simplu prin diazotarea aminelor aromatice primare şi cuplarea sărurilor de diazoniu obţinute cu diferite componente de cuplare. Dacă în structura componentei diazotabile sau în structura componentei de cuplare se găsesc anumite grupări chimice, acestea vor apare şi în structura colorantului azoic preparat din cele două componente.

Dintre grupările chimice cunoscute, care în mod frecvent se găsesc în structura coloranţilor azoici, fac parte grupările aminice, carboxilice, oxidrilice, sulfonice şi altele. În cele mai multe cazuri aceste grupări chimice contribuie la fixarea colorantului azoic de materialul textil, avînd deci rol auxocromic. În ultima vreme se utilizează în practică şi coloranţi reactivi, care au proprietatea de a se uni de materialul textil prin legături covalente, după cum s-a dovedit experimental [1]...[3]. Rezistenţa vopsirilor cu coloranţi reactivi este superioară vopsirilor efectuate cu coloranţi obişnuiţi.

Lucrarea prezentă se înscrie pe linia preocupărilor anterioare de a prepara coloranţi azoici cu grupe aldehidice ca auxocromi, cunoscut fiind faptul că grupările aldehidice pot forma legături covalente, în special cu fibrele cheratinice [4]...[6].

2. Partea teoretică

În două lucrări anterioare [7], [8] s-a arătat posibilitatea preparării unor coloranţi azoici care să conţină în structura lor funcţii aldehidice ca grupe auxocrome. Cercetările experimentale au dus la concluzia că grupele aldehidice din structura coloranţilor au un rol activ în vopsire, favorizînd-o. Vopsirile efectuate cu coloranţi care au grupe aldehidice s-au arătat a fi mai rezistente decît cele efectuate cu coloranţi asemănători, apropiaţi ca structură chimică, dar fără grupe aldehidice în moleculă. Acest aspect duce la interpretarea că grupele aldehidice contribuie la o mai bună fixare a colorantului de materialul textil, probabil prin legături covalente. Apariţia acestor legături

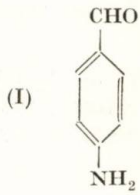
covalente se explică prin proprietatea grupării aldehidice de a se polariza prin efect electomer, efect care se produce prin ciocnirea acestei funcţii cu diferite grupări corespunzătoare din fibra textilă. Legăturile ce s-ar forma pot fi de natură semiacetalică, atunci cînd grupele aldehidice interacţionează cu grupe hidroxilice sau legături rezultate prin condensarea grupărilor aldehidice cu grupările aminice. În cazul cheratinei nu este exclusă formarea de noi punţi între grupele aldehidice pe de o parte şi grupele carboxilice, oxidrilice, aminice sau chiar atomi de hidrogen, pe de altă parte [6]. Aceste punţi se pot stabili între grupe aldehidice şi aminice după schema :

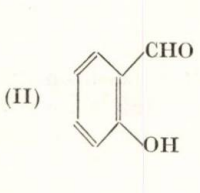
$$R_1-NH_2 + \underset{\underset{R}{|}}{CHO} + H_2N-R_2 \rightarrow R_1-NH-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-HN-R_2 + H_2O\,.$$

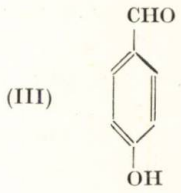
Evident punţile sînt posibile în special între grupele aminice terminale ale lanţului macromolecular polipeptidic şi grupele aldehidice.

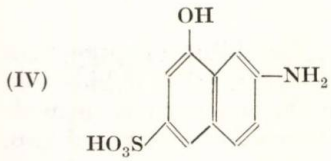
În lucrarea de faţă s-au preparat coloranţi monoazoici avînd una sau chiar două grupe aldehidice în structura lor. Aceste grupe aldehidice se pun în evidenţă în molecula colorantului totdeauna prin componenta diazotabilă, iar în cazul coloranţilor cu două grupe aldehidice şi prin componenta de cuplare.

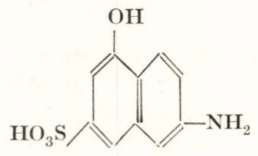
Drept componentă diazotabilă s-a folosit *para*-amino-benzaldehida (I) pentru toţi coloranţii preparaţi, iar în calitate de componente de cuplare s-au folosit : aldehida salicilică (II), aldehida *para*-hidroxi-benzoică (III), acidul gama (IV), acidul I(V) şi acidul H(VI) :

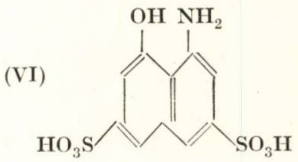








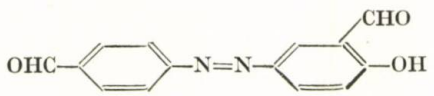




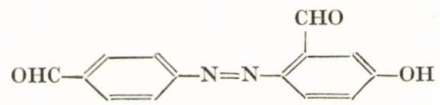
Para-amino-benzaldehida diazotată cu acid clorhidric şi azotit de sodiu, prin cuplare la rece şi în mediu alcalin, cu componentele de cuplare indicate mai sus, a dus la obţinerea unui număr de cinci coloranţi noi cu una sau două grupe aldehidice în structura lor.

Este cunoscut faptul că fenolii și naftolii se cuplează în mediu alcalin cu sărurile de diazoniu, grupa azo legîndu-se în poziția *orto* față de grupa hidroxil, uneori și în poziția *paza* [9]. Coloranții obținuți au următoarele structuri chimice :

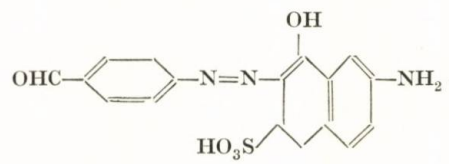
(VII)



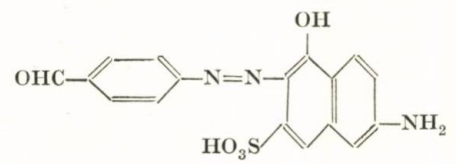
(VIII)



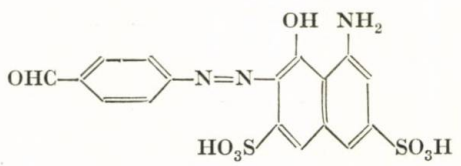
(IX)



(X)



(XI)



Structurile de mai sus se explică și prin puterea de orientare a grupărilor din componentele de cuplare.

În afară de coloranții indicați atît în lucrările anterioare [7], [8] cît și în lucrarea de față, pînă în prezent nu s-au mai semnalat în literatură alți coloranți cu grupe aldehidice în structura lor.

Din analiza structurii chimice a acestor coloranți se deduce că vor putea forma complecși pe fibră în special cu cupru deoarece, exceptînd colorantul VII, toți ceilalți au grupe hidroxilice în poziția *orto* față de cromoforul azoic [10].

3. Partea experimentală

a) *Colorantul (VII)* (4-hidroxi-3,4'-diformil-azobenzenul) se prepară prin diazotarea *p*-amino-benzaldehidei şi cuplarea compusului de diazoniu rezultat cu aldehidă salicilică.

O cantitate de 4 g *p*-amino-benzaldehidă se introduce într-un pahar Berzelius de circa 250 cm^3, la care se adaugă 20 cm^3 acid clorhidric cu $d = 1{,}19$ şi 50 cm^3 apă distilată. Se răceşte la 0°C şi se introduce apoi o soluţie de 3 g azotit de sodiu solvit în 30 cm^3 apă răcită de asemenea la 0°C. Introducerea soluţiei de azotit se face în mod treptat şi sub continuă agitare, avînd grijă ca temperatura să nu se ridice peste 5°C. Se lasă apoi la rece un timp de 10...20 min pentru definitivarea reacţiei de diazotare.

Într-un pahar de 400 cm^3 se dizolvă 4 g aldehidă salicilică în 100 cm^3 soluţie de hidroxid de sodiu de 6...7%. Peste această soluţie, răcită la 0°C, se introduce sub continuă agitare sarea de diazoniu obţinută după procedeul indicat mai sus. Are loc cuplarea, formîndu-se un colorant galben. Se lasă 1...2 ore pentru desăvîrşirea reacţiei de cuplare, se filtrează spălîndu-se pe filtru cu apă distilată, de la gheaţă. Pentru purificare colorantul se dizolvă într-o soluţie de hidroxid de sodiu, se filtrează, iar filtratul se acidulează cu acid clorhidric. Se spală foarte bine cu apă distilată de la gheaţă. Produsul obţinut vopseşte lîna în mediu de acid acetic într-o nuanţă foarte frumoasă de galben orange. Vopseşte şi bumbacul în galben, în mediu de carbonat de sodiu.

Analize:	N%
$C_{14}H_{10}O_3N_2$	Calculat: 11,01
$M = 254{,}23$	Găsit 10,76

b) *Colorantul (VIII)* (2-hidroxi-4',5-diformil-azobenzenul) se prepară diazotînd *p*-amino-benzaldehida şi cuplînd-o, în mediu alcalin, cu aldehida *p*-hidroxi-benzoică.

Diazotarea *p*-amino-benzaldehidei se realizează ca în cazul precedent. Sarea de diazoniu obţinută se introduce peste o soluţie formată din 4 g aldehidă *p*-hidroxi-benzoică şi 100 ml hidroxid de sodiu de 6...7%. Are loc cuplarea, operaţie ce se desfăşoară la rece şi sub continuă agitare. Se formează un colorant galben-cărămiziu, care se filtrează după 1...2 ore de şedere, timp în care are loc desăvîrşirea reacţiei de cuplare. Purificarea produsului se realizează ca şi în cazul de mai sus, obţinîndu-se final un colorant care vopseşte lîna în mediu de acid acetic în galben.

Analize:	N%
$C_{14}H_{10}O_3N_2$	Calculat 11,01
$M = 254{,}23$	Găsit 11,35

c) *Colorantul (IX)* (acidul 2-amino-7 (*p*-formil-fenil-azo)-8-naftol-6-sulfonic) se obţine prin diazotarea *p*-amino-benzaldehidei şi cuplarea compusului de diazoniu în mediu alcalin cu acid gama (acidul 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfonic).

O cantitate de 4 g *p*-amino-benzaldehidă diazotată ca mai sus se introduce peste o soluţie formată din 8 g acid gama pastificat cu alcool şi apoi solvit în 100 cm^3 soluţie de hidroxid de sodiu de 5...6%. Operaţia se execută sub continuă agitare, avînd grijă ca temperatura să nu depăşească 5°C. Se formează un precipitat intens colorat, care se filtrează după 2...3 ore de şedere. Pentru purificare colorantul se dizolvă în soluţie de hidroxid de sodiu, de unde se precipită cu acid clorhidric, se filtrează şi se spală cu apă distilată. Se usucă la temperatura camerei, apoi la etuvă. Se obţine un colorant care vopseşte lîna în mediu de acid acetic într-o nuanţă de cafeniu-roşcat. Vopseşte şi bumbacul în aceeaşi nuanţă.

Analize:	N%
$C_{17}H_{13}O_5N_3S$	Calculat 11,31
$M = 371{,}23$	Găsit 11,60

d) *Colorantul (X)* (acidul 2-amino-5-naftol-6 (*p*-formil-fenil-azo-7-sulfonic) se prepară prin diazotarea *p*-amino-benzaldehidei şi cuplarea compusului de diazoniu în mediu alcalin şi la rece cu acidul I (acidul 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfonic).

Cantităţile de substanţe folosite şi modul de lucru sînt identice cu cele din cazul precedent. Purificarea este de asemenea identică. Colorantul obţinut vopseşte lîna într-o nuanţă foarte frumoasă de mov şi în aceeaşi nuanţă vopseşte şi bumbacul.

Analize:	N%
$C_{17}H_{13}O_5N_3S$	Calculat 11,31
$M = 371{,}23$	Găsit 11,64

e) *Colorantul (XI)* (acidul 1-amino-7(*p*-formil-fenil-azo-8-naftol-3,6-disulfonic) se obţine din *p*-amino-benzaldehidă diazotată şi cuplată în mediu alcalin cu acidul H (acidul 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfonic).

O cantitate de 6 g *p*-amino-benzaldehidă se diazotează în prezenţa a 3...4 g azotit de sodiu şi 30 cm³ acid clorhidric, cu $d = 1{,}19$. Modul de lucru este acelaşi ca şi cel din cazurile precedente. Sarea de diazoniu formată se introduce peste o soluţie alcătuită din 15,5 g acid H şi 150 cm³ hidroxid de sodiu de 5...6%. Introducerea compusului de diazoniu se face treptat, sub continuă agitare şi la rece. După 2...3 ore de şedere se filtrează colorantul obţinut. Purificarea se face ca şi în cazurile precedente. Se obţine un colorant care vopseşte lîna într-o nuanţă foarte frumoasă de roş-cărămiziu. Vopseşte şi bumbacul aproximativ în acelaşi ton.

Analize:	N%
$C_{17}H_{13}O_8N_3S_2$	Calculat 9,30
$M = 451{,}30$	Găsit 9,61

4. Partea aplicativă

Cu toţi coloranţii obţinuţi s-au efectuat vopsiri pe fibre de lînă şi pe bumbac.

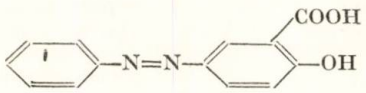
Vopsirea lînii s-a realizat la fierbere în mediu de acid acetic respectîndu-se următorii parametri: 3% colorant faţă de materialul fibros, raportul de flotă 1/50 şi 5% acid acetic. S-au obţinut nuanţe foarte frumoase de galben, roş-cărămiziu, mov şi altele. Vopsiri realizate numai cu 1% colorant faţă de materialul fibros, duc la nuanţe foarte frumoase şi bine definite.

Coloranţii (VII) şi (VIII) se dizolvă greu în apă, însă la cald se dizolvă ceva mai bine, iar în prezenţa fibrei de lînă şi la fierbere se dizolvă complet.

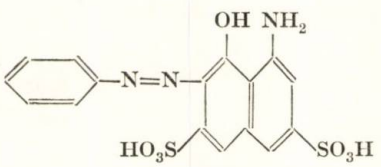
Vopsirea bumbacului s-a efectuat de asemenea la fierbere, folosind aceeaşi cantitate de colorant în raport cu materialul textil şi anume, 10% carbonat de sodiu şi 10% clorură de sodiu. Se obţin aceleaşi nuanţe ca şi în cazul vopsirii lînii, însă mai puţin vii. Prezenţa carbonatului de sodiu favorizează solvirea coloranţilor. Rezistenţa vopsirilor s-a dovedit bună atît la fierbere în apă cît şi la extracţii cu piridină.

Pentru a pune în evidenţă rolul grupelor aldehidice în procesul tinctorial s-au preparat alţi doi coloranţi, fără grupe aldehidice în structura lor. Aceşti coloranţi s-au obţinut din anilină diazotată şi cuplată în mediu alcalin cu acid salicilic (XII) şi în al doilea caz cu acid H (XIII). Coloranţii obţinuţi, folosind acelaşi mod de lucru ca şi în cazurile indicate la partea experimentală, au următoarele structuri chimice :

(XII)



(XIII)



Cu coloranţii (VII) şi (XII), precum şi cu coloranţii (XI) şi (XIII) s-au efectuat vopsiri pe fibre de lînă şi pe bumbac, lucrîndu-se în condiţii perfect identice. Vopsirile obţinute s-au comparat între ele. Mai întîi s-a observat că toate vopsirile cu coloranţii (VII) şi (XI) sînt mai închise, deci grupele aldehidice au un efect batocrom. Totodată se observă că vopsirea bumbacului se realizează mult mai bine cu coloranţii care au grupe aldehidice ; colorantul (XII), care nu are grupe aldehidice, practic nu se fixează deloc pe bumbac.

Rezistenţele vopsirilor la fierbere în mediu apos şi la extracţii în piridină sînt mult mai bune în cazurile coloranţilor (VII) şi (XI). Toate încercările experimentale efectuate arată şi de această dată că grupele aldehidice au un rol activ în vopsire, favorizînd legarea colorantului de fibrele textile.

Cîteva mostre de lînă vopsite cu coloranţii (VIII) şi (IX) au fost tratate cu o soluţie de sulfat de cupru la temperatura de 50°C, timp de 25...30 min. Se observă o închidere a culorii mostrelor tratate, ceea ce duce la concluzia că aceşti coloranţi pot forma complecşi chelatici pe fibră.

5. Concluzii

Din prezenta lucrare se desprind următoarele concluzii :

a) Se sintetizează cinci coloranţi monoazoici noi, care au una sau două funcţii aldehidice în structură, drept grupe cromofore.

b) Coloranţii obţinuţi vopsesc fibrele de lînă în mediu de acid acetic în nuanţe foarte frumoase de galben, roş-cărămiziu, mov şi cafeniu-roşcat. Vopsesc şi bumbacul în mediu alcalin, obţinîndu-se aceleaşi nuanţe, dar mai puţin vii.

c) Coloranţii preparaţi au o bună capacitate tinctorială şi o bună fixitate a vopsirilor.

d) Şi în cazul vopsirilor cu aceşti coloranţi se trage concluzia că grupele aldehidice au un rol activ în procesele tinctoriale, favorizînd legarea colorantului de fibră.

Primită la 30 martie 1972

Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi, Institutul pedagogic

BIBLIOGRAFIE

1. Wegmann J., Mel. Text. Ber., *39*, 1008 (1958).
2. Stamm O., Zollinger H., Chimia (Basel), *15*, 177 (1961).
3. Mock U., Mel. Text.Ber., **45**, 655 (1964).
4. Wibaux M. G., Mazingue M. G., Overbèke M. V., Bull. Inst. Text. France, **79**, 25 (1959).
5. Howit F. O., J. Text. Inst, **3**, 120 (1960).
6. Ifrim S., Ind. Text., *8*, 302 (1966).
7. Ifrim S., Mihai El., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV (XIX), *1—2*, s. III, 99 (1969).
8. Ifrim S., Mihai El., Com. Şt. Inst. ped. Iaşi, 411 (1969).
9. Sanielevici H., Floru L., *Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor*. EDP, Buc., 1971, 222.
10. Nenițescu C. D., *Chimie Organică*. Vol. II, EDP, 1968, 442.

LA SYNTHÈSE DE QUELQUES COLORANTS MONOAZOÏQUES AVEC DES GROUPES ALDÉHYDIQUES COMME AUXOCROMES

(Résumé)

On étudie la possibilité d'obten ir quelques nouveaux colorants monoazoïques, qui ont des fonctions aldéhydiques dans leur structure chimique, comme groupes auxocromes.

Les colorants obtenus teignent la laine dans un milieu d'acide acétique en très beaux nuances de jaune, rouge-brique, mauve et marron-rougeatre. Ces colorants teignent aussi le coton dans un milieu alcaline en nuances moins vivantes.

On observe que ces colorants ont une bonne capacité tinctoriale et les teintures effectuées ont de bonnes résistances.

On conclut que les groupes aldéhydiques exercent un rol actif dans le processus de teinture et favorisent la fixation du colorant par la fibre.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 3—4, 1973
SECŢIA II
CHIMIE

C.Z. 678.76

MODIFICĂRI ÎN ANIONICITATEA UNUI POLIMER ACRILIC ÎN URMA UNOR TRATAMENTE HIDROTERMICE

DE

MIŞILIM GRINDEA şi DINU MARIN

1. Introducere

La cele mai multe fibre poliacrilonitrilice grupările anionice active, de care se leagă colorantul cationic, sînt cele sulfonice — eventual sulfaţi — provenite fie din sistemul de iniţiere tip redox persulfat — bisulfit, fie din copolimerizarea cu un comomer conţinînd grupe sulfonice [1].

Spectroscopia diferenţială în infraroşu (IR) a fost folosită pentru indicarea prezenţei grupelor sulfat şi sulfonice la capătul lanţurilor de polimeri [2], [3].

Reactivitatea poliacrilonitrilului se îmbunătăţeşte şi datorită catalizatorilor de polimerizare folosiţi, persulfaţi care oxidează o parte din grupele funcţionale nitrilice, în funcţii carboxilice [4].

Polimerii acrilici produşi de sistemul de catalizatori redox (persulfat — metabisulfit) ca şi fibrele poliacrilonitrilice, care se găsesc în comerţ, conţin un amestec de grupe acide slabe şi tari [5]. Coloranţii sînt absorbiţi la aceste grupe printr-un mecanism de schimb ionic.

2. Partea experimentală şi rezultatele obţinute

S-au efectuat titrări pH-metrice pe un copolimer ternar din acrilonitril—acetat de vinil—α-metilstiren, obţinut în vederea producerii de fibră. Polimerul astfel obţinut s-a considerat drept polimer iniţial şi a fost supus unui tratament de fierbere în apă distilată, pe un aparat de vopsire tip „Linitest", la un hidromodul de 1:220. Polimerul a fost introdus în aparat la temperatura de 60°C fiind ridicată în timp de 40 min pînă la 100°C, valoare la care a fost menţinută 90 min. După fierbere polimerul s-a filtrat imediat, -a spălat cu 1 l apă distilată caldă la 1 g polimer şi în continuare s-a uscat în

etuvă. Polimerul astfel tratat a fost din nou supus unui tratament de refierbere în apă distilată timp de 120 min, pe același aparat, iar spălarea, filtrarea și uscarea s-au efectuat în aceleași condiții ca la polimerul fiert.

S-a cîntărit 1 g de polimer într-un pahar Berzelius de 150 ml, apoi s-a uscat și s-a dizolvat în 100 ml dimetilformamidă p. a. la care s-a determinat în prealabil pH-ul la același pH-metru la care s-au efectuat titrările.

După dizolvarea completă a polimerului s-a efectuat titrarea cu o soluție de NaOH alcoolică 0,01 N sub agitare cu ajutorul unui agitator magnetic. Titrarea s-a realizat în porțiuni de 0,2 ml soluție alcoolică de NaOH,

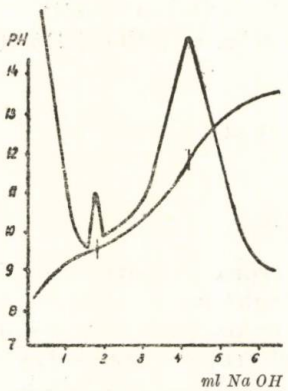


Fig. 1. — Curba de titrare a polimerului inițial.

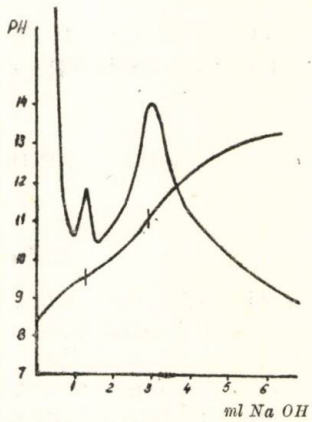


Fig. 2. — Curba de titrare a polimerului fiert 90 min.

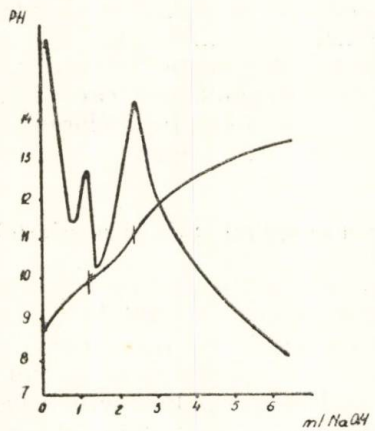


Fig. 3. — Curba de titrare a polimerului refiert 120 min.

citind pH-ul corespunzător după adăugarea fiecărui porțiuni pe un pH-metru tip „Carpeni Jouan".

Rezultatele analizelor au fost obținute grafic trasînd curbele de titrare sub formă diferențială (fig. 1...3).

S-au efectuat, pe aceiași polimeri care au fost supuși titrărilor, și determinări de grad de saturare cu albastru de metilen, timp de 120 min, de obicei suficient pentru a se ajunge la un echilibru, pe aparatul de vopsire „Linitest".

Cu ajutorul unui fotocolorimetru tip „Spekol ZV" s-a determinat cantitatea de colorant rămasă în soluție, după vopsire. S-a trasat în prealabil curba de etalonare extincție funcție de concentrație.

Prin diferență față de cantitatea de coloranți pusă inițial la vopsire s-a determinat cantitatea de colorant absorbită de fibră. Rezultatele s-au exprimat în procente și se găsesc trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile echivalentului acid și ale gradului de saturare

Nr. crt.	Denumirea polimerului	Echivalentul acid/g polimer	Gradul de saturare față de albastru de metilen %
1	Polimer inițial	$4{,}20.10^{-5}$	1,38
2	Polimer fiert 90 min.	$2{,}80.10^{-5}$	0,92
3	Polimer refiert 120 min.	$2{,}40.10^{-5}$	0,78

3. Interpretarea rezultatelor

După cum se observă din curbele de titrare (fig. 1...3) apar cîte două puncte de inflexiune și în mod corespunzător cîte două maxime pe curbele derivate, ceea ce denotă existența a două tipuri de grupări acide în polimer. Primul tip de grupări acide se titrează la pH = 9...10, iar al doilea tip de grupări acide la pH = 11...12. Astfel, în urma tratamentelor hidrotermice aplicate copolimerului se observă o scădere a conținutului de grupări acide în polimer, de la $4{,}20.10^{-5}$ pentru polimerul fiert, respectiv la $2{,}40.10^{-5}$ la polimerul refiert.

Interesant este faptul că scăderea conținutului de grupe acide în urma tratamentelor hidrotermice de fierbere a polimerului are loc atît pe seama grupărilor acide care se titrează la pH = 9...10 cît și pe seama grupărilor acide care se titrează la pH = 11...12. După tratamentul de refierbere a polimerului se observă o scădere a conținutului de grupe acide, iar scăderea are loc numai pe seama grupelor acide , care se titrează la pH = 11...12.

Cele observate mai sus conduc la presupunerea că polimerul conține două tipuri de grupări anionice și că o parte din aceste grupări sînt legate labil iar în urma tratamentelor hidrotermice hidrolizează, fapt evidențiat prin scăderea echivalentului acid și al gradului de saturare al polimerului față de albastru de metilen.

Desigur, ar prezenta interes identificarea celor două tipuri de grupări anionice prin studii de spectrofotometrie în infraroşu, ceea ce va face obiectul unor lucrări viitoare ale autorilor.

4. Concluzii

Faptul că echivalentul acid şi gradul de saturare al polimerului faţă de albastru de metilen scad în aceeaşi măsură, în urma tratamentelor hidrotermice aplicate polimerului, confirmă încă o dată presupunerea că legarea colorantului cationic are loc cu precădere la grupele anionice terminale ale fibrei.

Primită la 3 noiembrie 1972

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Rosenbaum S., J. of Appl. Polymer Sci., 7, 1225–1242 (1963).
2. Cegarra, J., Soc. Dyers a. Colourists, *5* (1971).
3. Herbulot G., Teintes, *2*, 87–101 (1967).
4 Koltai P., Canad. Text. J., **86**, *6*, 53–57 (1965).
5. Balmfort D. ş. a., J. Soic. Dyers a. Colourists, *11*, 573–583 (1964).

VERÄNDERUNGEN DER ANIONISCHEN EIGENSCHAFTEN EINES AKRYLPOLYMERS NACH EINIGEN HYDROTHERMISCHEN BEHANDLUNGEN

(Zusammenfassung)

Die anionischen Gruppen die sich bei der Polymerisierung im Redoxsystem Persulfat–Metabisulfit gebildet haben und im Makromolekül verteilt sind, geben dem Polyakrylnitril einen sauren Charakter.

Es wurden pH-metrische Titrationen mit einem ungesponnenen Copolymer aus Akrylnitril–Vinylazetat–α-Methylstiren, welches bei 100°C hydrothermisch behandelt wurde und einem unbehandelten Copolymer durchgeführt.

Das Gleiche bemerkt man auch bei der Bestimmung des Sättigunsgrades mit Methylenblau bei behandelten und unbehandelten Polymeren.

Nr. coli tipar 9,50

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași, Str. Vasile Alecsandri nr. 6, sub cd. nr. 457
Republica Socialistă România

1974 AUG 09

40822